

熱可塑性ポリベンゾオキサゾール (6)

サーモトロピック液晶性ポリベンゾオキサゾールの磁場配向による熱伝導性改善の検討

東邦大理 須山 典明・長谷川 匡俊 ポリマテック(株) 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 $0.1 \sim 0.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 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く、フィルム状に成形することは容易ではないという問題がある。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 PBO 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は適用不可である。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、 $100^\circ\text{C}/12\text{h}$ 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 $80^\circ\text{C}/2\text{h}$ 乾燥後、真空中 300°C で1時間熱閉環してエステル結合型液晶性PBOを得た。

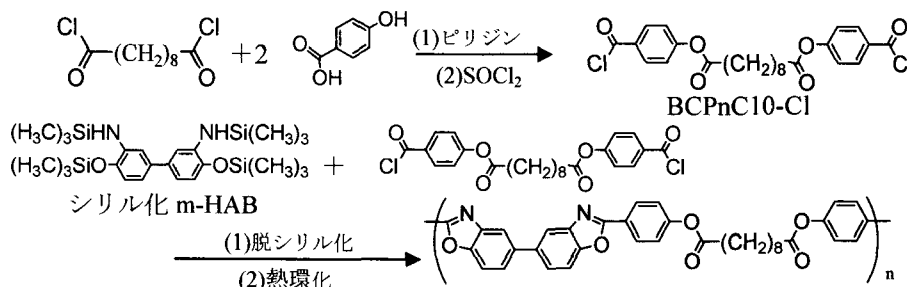


図1 エステル結合型サーモトロピック液晶性 PBO の合成経路

(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、BEPn-C10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、BEPn-C10を得た。これを塩化チオニルで塩素化して、BEPn-C10-Clを得た。上記と同様にm-HABをシルル化し、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。

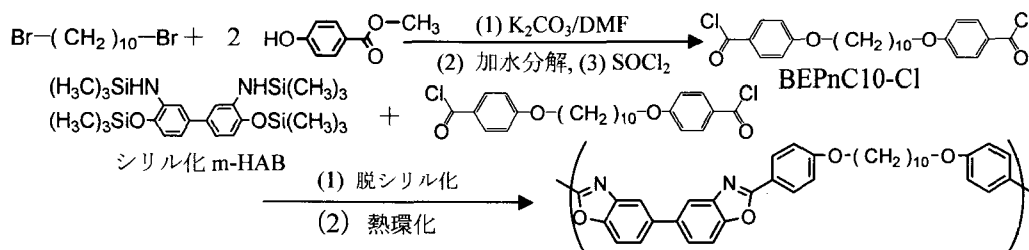


図2 エーテル結合型サーモトロピック液晶性 PBO の合成経路

2. モデル化合物

(a) m-HAB/HBA

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 時間リフラスクした。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 (図 3) を得た。

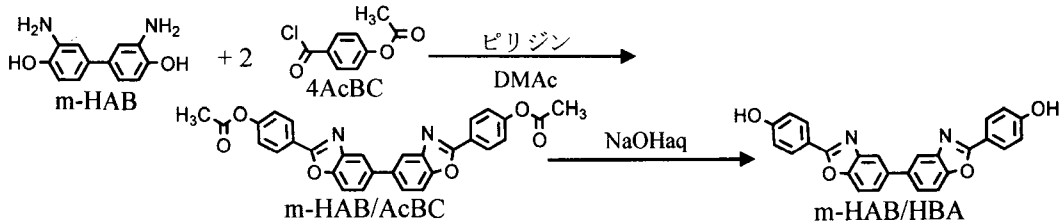


図 3 m-HAB/HBA の合成経路

(b) エステル結合型モデル化合物 (図4)

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。

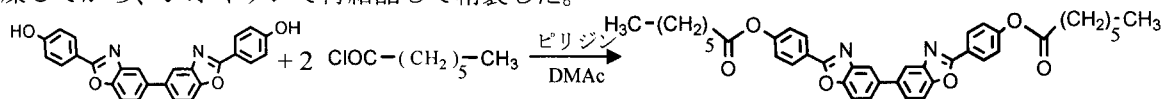


図 4 エステル結合型モデル化合物の合成経路

(c) エーテル結合型モデル化合物 (図5)

m-HAB/HBA, 1-Bromoheptane, K_2CO_3 を DMF に溶解し、窒素雰囲気中で 4h 時間リフラスクした。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。

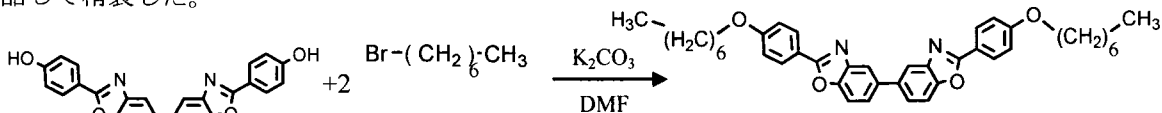


図 5 エーテル結合型モデル化合物の合成経路

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 で流動性が見え始め、昇温過程、降温過程共に 250~260°C の温度範囲において、液晶状組織が確認された (図6)。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示すことが期待される。

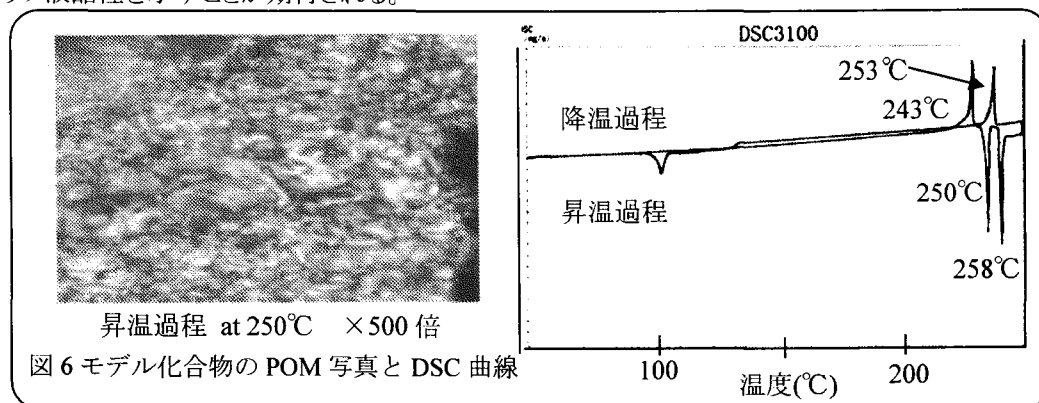


図 6 モデル化合物の POM 写真と DSC 曲線

(b) 高分子量体

得られた PBO は NMP に可溶であった。NMP 中、30°C で測定した PHA の固有粘度は 0.97 dL/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 (T_g) は 149°C であった。 T_g 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°C、窒素中で 360°C であった。また破断伸びは 6.5% であり、脆弱なフィルムであった。弾性率は 2.30 GPa、破断強度 0.0545 GPa 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7) 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。

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°C、降温過程では 187~248°C 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 (図 8) 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。

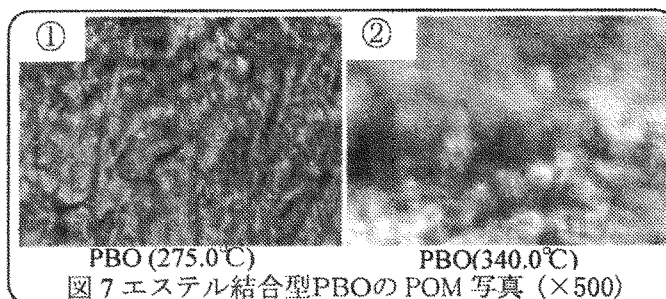


図 7 エステル結合型 PBO の POM 写真 (×500)

(b) 高分子量体

NMP 中、30°C 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 (T_g) は 262°C であった。また、5% 熱重量減少温度は空气中で、450°C、窒素中で 467°C 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、空气中では液晶状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°C 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 観察したところ図 9 に示すような光学異方性が保持された PBO フィルムが得られた。

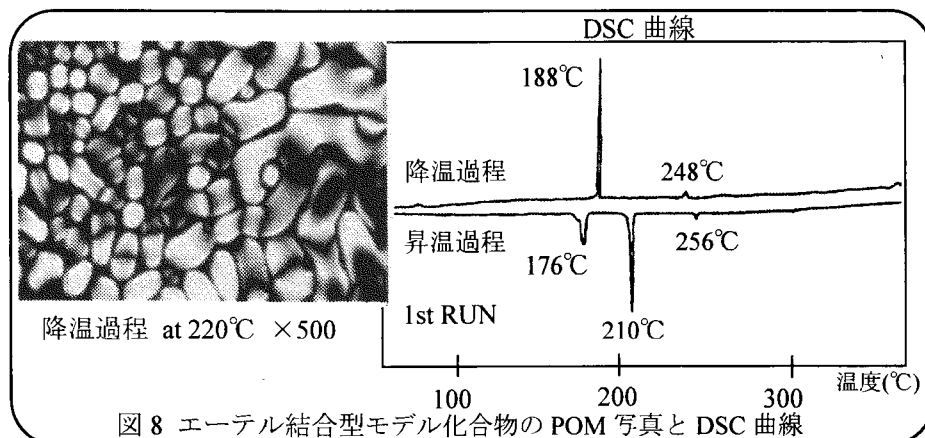


図 8 エーテル結合型モデル化合物の POM 写真と DSC 曲線

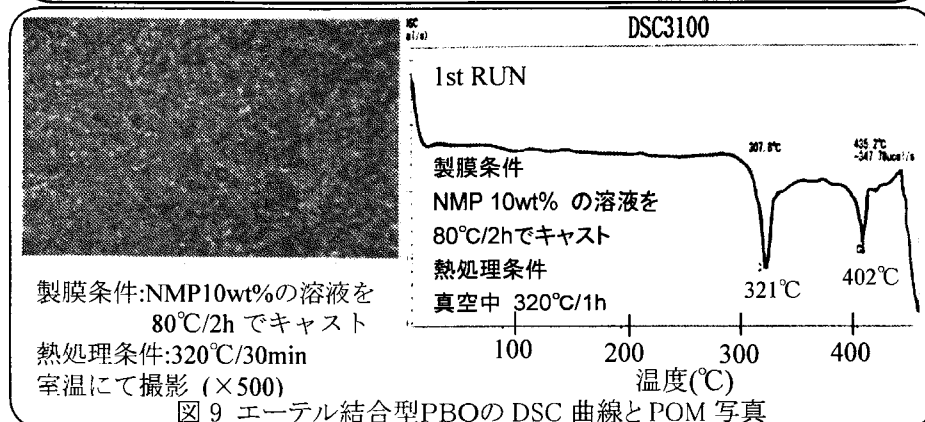


図 9 エーテル結合型 PBO の DSC 曲線と POM 写真

◎ 液晶性 PBO の磁場配向について

エステル結合型 PBO を用いて磁場による熱伝導率の改善を試みた。超電導磁石 (写真 1) 中フィルムを空气中 230°C で加熱して液晶相を発現させながら、膜厚方向に 10T の磁場を 10 分間保持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。次にフィルムの熱容量と密度より熱伝導率を算出したところ、磁場印加後のフィルムでは、熱伝導率が $1.79 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ であり、Kapton-V フィルム ($0.170 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) の約 10 倍の値を得た。また、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、熱伝導率の飛躍的な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。

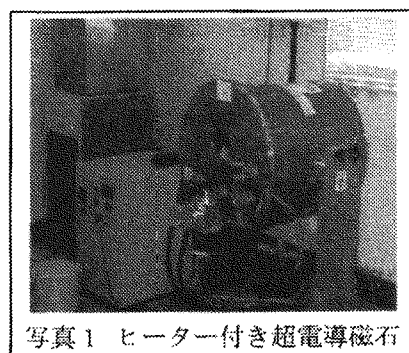


写真 1 ヒーター付き超電導磁石