

高熱伝導性樹脂を目指した液晶性自己組織化 エポキシモノマーの開発

東京工業大学大学院理工学研究科
有機・高分子物質専攻
早川晃鏡

【要旨】 電力負荷機器の電気エネルギー変換効率の向上を目指し、成形性に優れた新規液晶性エポキシモノマーの開発、及び高熱伝導性エポキシ樹脂の創製を行った。液晶性エポキシモノマーの分子間パッキング構造に僅かな分子空間を取り入れることで低い流動化温度と高い溶解性を実現するために、分岐構造あるいは非対称構造を導入した3種類の新規モノマーを合成した。高次のスメクチック液晶相を形成する一方で、75°C付近で流動性を示すモノマーが得られた。得られたモノマーとアミン系硬化剤によって作製された熱硬化樹脂は秩序性の高い分子配列構造が形成され、熱伝導率 0.4~0.5 W/mK の高い熱伝導性を示した。

【緒言】 電力を効率的に利用する省エネルギー対策では、機器のエネルギー変換効率の向上が重要となる。既に機器の高効率化に関する研究は限界に挑戦してきているが、その一方で、発生した熱を効率的に逃がすことで変換効率の低下を防ぐことも重要な対策のひとつとなる。そこで、エレクトロニクス機器の電力素子等に用いられる絶縁性と放熱性を兼ね備えた高熱伝導性エポキシ樹脂の開発に高い関心が寄せられている。絶縁性有機高分子固体の熱伝導は格子振動（フォノン）により起こる。熱伝導率は物質固有の物理量に比べ、分子鎖の秩序性やそれらが集合して形成される高次構造により強く影響されると考えられる。これまでに液晶性エポキシモノマーの自己組織化を活用した配列秩序構造からなる熱硬化樹脂の作製とその熱伝導性に関する研究が注目されている。樹脂の自己組織化構造と熱伝導率の相関は未だ十分に明らかにされていないが、少なくとも配列秩序構造からなる樹脂が従来の非晶性エポキシ樹脂の熱伝導率に比べて高い値を示し、さらに配列した分子鎖の長軸方向により高い熱伝導性を示すことが明らかにされている。しかしながら、従来の液晶性エポキシモノマーは流動化温度や融点が高く、また有機溶剤に対する溶解性に乏しいことから成形性や各種フィラーとの複合化に大きな課題を残している。本研究では、エポキシ樹脂の高熱伝導化研究の一環として、低い流動化温度と高い溶解性を示す新しい液晶性エポキシモノマーの開発、および熱硬化によって得られる樹脂の構造と熱伝導性との関係を明らかにすることを目的とした。

【実験および結果と考察】

1. 新規液晶性エポキシモノマーの分子設計と合成

従来の液晶性エポキシモノマーの多くは芳香族分子からなるメソゲン部の分子間パ

ッキング力が比較的強く、150°Cを超える高い流動化温度や有機溶媒に対する低い溶解性を示すことが知られている。モノマーの良好な成形性や異種材料との複合化を実現するには、流動化温度の低いモノマーあるいは高い溶解性を示すモノマーの開発が重要となる。そこで我々は、図1に示すように、モノマーの一次構造に分岐構造や非対称構造を取り入れた液晶性エポキシモノマーの開発に着手し、本研究の目的物とした（M1、M2、M3）。モノマーの一次構造に分岐構造や非対称構造が存在することにより、それらがパッキングした高次構造中に分子空間を創出させることができると考えた。この分子空間により、秩序配列構造の材料においても融点の降下や溶解性の向上が容易にもたらされると考えた。

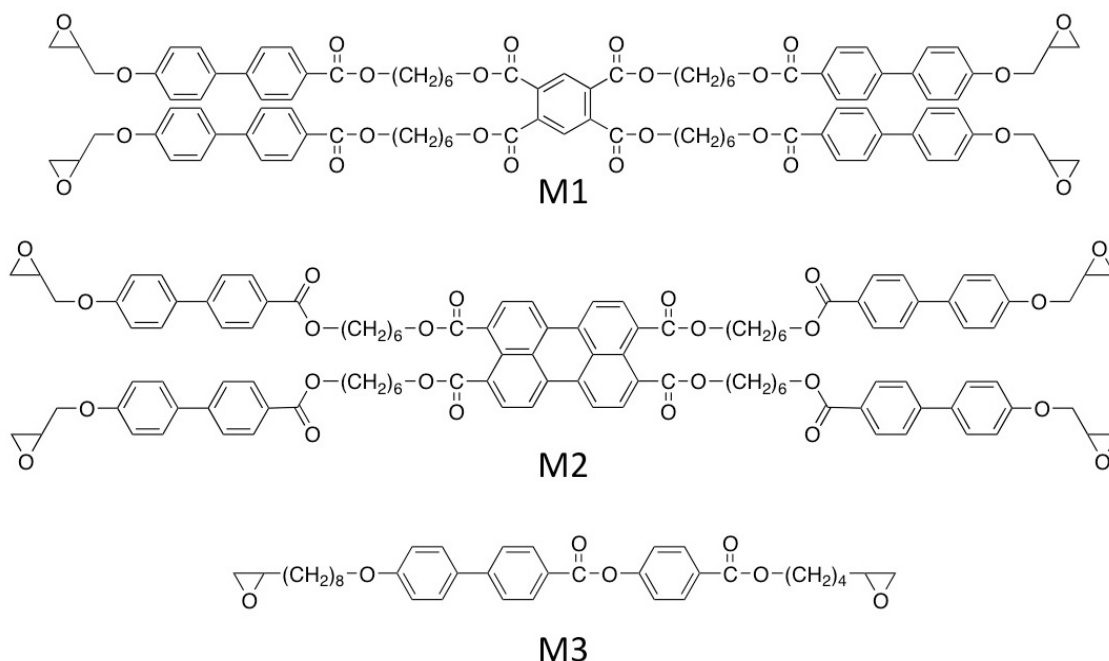


図 1. 分岐構造および非対称構造を取り入れた新規液晶性エポキシモノマーM1~M3の化学構造式

分岐構造を有するモノマーとして、中心部にピロメリット酸から誘導されるベンゼン環（M1）とより剛直で高い分子間相互作用が期待されるペリレンテトラカルボン酸から誘導される多環系芳香族分子（M2）を有するモノマーを設計した。分岐構造部には末端にエポキシ基を有するアルキルビフェニル基を用いた。M1の合成は、先ず初めにヒドロキシフェニル安息香酸とアリルブロミドからアリロキシビフェニルカルボン酸を得た。続いて、得られたカルボン酸誘導体と1,6-ジブromoヘキサンとのモノエステル化を行い、ブromoアルキル末端を有するビフェニル誘導体を得た。得られたビフェニル誘導体とピロメリット酸とのエステル化を行い、末端にアリル基を有するエポキシ前駆体を得た。最後に *m*-クロロ過安息香酸を用いて末端アリル基のエポキシ化を行い、目的物である M1 を得た。M2の合成についても M1の合成で用いたピロメリット酸をペリレンテトラカルボン酸に置き換えることで行い、目的物として得た。

一方、非対称性モノマーM3の合成はヒドロキシフェニル安息香酸を出発物質として使い、先ず初めに9-デセニルトシレートとの反応から長鎖アルキル基を有するカルボン酸誘導体を合成した後、アルキル鎖を有する4-ヒドロキシルベンゾエートとのエステル化を行った。最後に *m*-クロロ過安息香酸を用いて末端アリル基のエポキシ化を行い、目的物であるM3を得た。以上のモノマー合成における各段階の精製は、再結晶、およびカラムクロマトグラフィにより行った。一次構造の解析はIR、NMRスペクトルにより行い、全てのシグナルが目的物の構造として明確に帰属された。

2. 新規液晶性エポキシモノマーの溶解性

得られたモノマーM1、M2、M3の各種有機溶媒に対する定性的な溶解性試験を行った。その結果、M1及びM3は極性溶媒である酢酸エチル、アセトン、テトラヒドロフラン (THF)、及びハロゲン系溶媒であるクロロホルムに対し、室温にて良好な溶解性を示した。特に、クロロホルムやTHFに対しては優れた溶解性を示し、20 wt%の溶液を室温にて容易に調製することが可能であった。一方、ペリレン骨格を分子の中心部に有するM2はクロロホルムに対する溶解性には優れるものの、他の溶媒には溶解しなかった。これは、一次構造に分岐構造を有していてもペリレン骨格部分における分子間パッキング力が強いためであると考えられる。

3. 新規液晶性エポキシモノマーの熱的性質と相構造解析

得られたモノマーの流動化温度および相転移温度について調べるために、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。M1のDSC測定における第二昇温および降温過程では、75°Cと110°Cに吸熱ピークが見られ、また100°Cと65°Cに発熱ピークがそれぞれ観察された。偏光顕微鏡観察 (POM) と広角X線回折 (WAXD) の解析から、室温付近の低温領域では結晶もしくは高次のスメクチック液晶相を形成し、75°Cに見られる吸熱ピークを越えたところで流動性を示すスメクチック相に相転移を起こし、110°Cの吸熱ピーク以降は等方相に相転移することがわかった (図2)。M2の第二昇温過程では158°Cに吸熱ピークが見られ、降温過程では145°Cに発熱ピークと120°Cにベースラインシフト

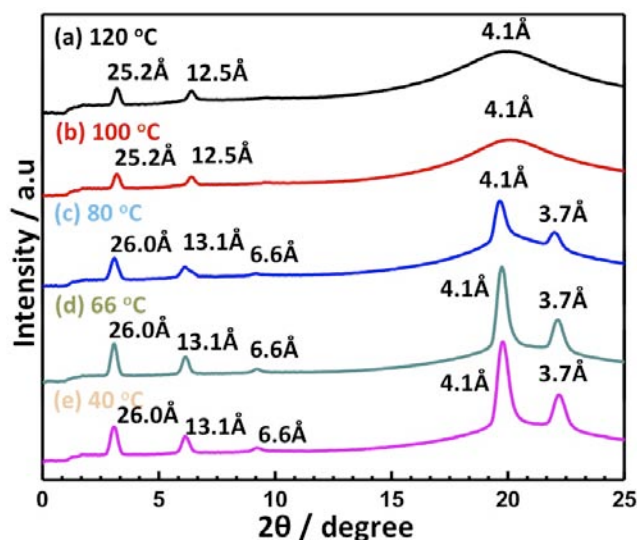


図2. モノマーM1の降温過程における広角X線回折プロファイル (120°C→40°C)

が見られた。以上の DSC 曲線、POM 像、WAXD プロファイルによる解析から、特に M1 においては 75°C 付近の比較的低い温度域で液晶相が形成されることがわかった。一方、非対称性エポキシモノマー M3 の DSC 曲線では、53°C、84°C、163°C に吸熱ピークが観察され、降温過程においては 162°C、82°C、32°C に発熱ピークがそれぞれ観察された。POM 観察により、昇温時 84~163°C の温度範囲で明確な光学組織が観察された。この温度範囲において、モノマーの流動性が見られたことから液晶相の形成が示唆された。M3 の WAXD プロファイルにおいては、小角および広角領域にそれぞれ鋭いピーク ($2q = 2.3, 38\text{\AA}$) とブロードなピーク ($2q = 20, 4.5\text{\AA}$) が観察された。以上のことから、M3 は 84~163°C の温度領域において流動性のあるスメクチック相を形成する液晶性化合物であることがわかった。従来の直鎖状液晶性エポキシモノマーの流動化温度が 150°C を越える例が数多くあることを考えると、一次構造に分岐構造や非対称構造を導入した効果が比較的低い温度での流動性や高い溶解性に現れていると考えられる。また、各モノマーについて熱重量分析測定による熱分解性について調べたところ、いずれのモノマーの 5% 重量減少温度は 340°C 程度であり、優れた熱安定性を示すことがわかった。

4. 熱硬化樹脂の作製と熱拡散率測定

得られたモノマーの中で比較的低い温度で流動性を示す M1 および M3 を用いて熱硬化樹脂の作製を行った後、熱拡散率測定により樹脂の熱伝導性について調べた。硬化剤には 4,4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM)、*p*-フェニレンジアミン (PDA)、3,3'-ジアミノベンジン (DBZ) をそれぞれ適宜用いた。硬化反応は、化学量論量比となるエポキシ材料と硬化剤を事前によく混ぜ合わせた後、アルミニウムパンに入れ所定温度にて数時間加熱することにより行った。得られたサンプルの熱拡散率は (株) アイフェイズ社製 ai-Phase Mobile 2p による温度波熱分析法により算定した。熱拡散率測定用サンプルは樹脂を 1x1 mm²、厚さおよそ 0.1~0.3 mm の薄切片とした後、光学顕微鏡にてサンプル表面の凹凸や気泡がないことを確認して用いた。同じ試料片の場所を変えながら 10 回測定した平均値を算出した。熱硬化は、先ず初めにエポキシモノマーと各種硬化剤との混合物の DSC 測定を行い、発熱ピークが見られる温度よりも高温で行った。

M1 と各種硬化剤との熱硬化反応は 180°C で 12 時間行った。M1 と DDM および PDA から作製した樹脂はそれぞれネマチック相状、スメクチック相状の秩序構造が形成されており、熱伝導率の平均値は 0.21、0.29 W/mK であった。硬化剤である芳香族アミンの一次構造の直線性は DDM より PDA の方が高いと考えられる。そのため、硬化によって形成される樹脂中のポリマー構造についても硬化剤の構造の違いの影響を受けてより秩序性の高いスメクチック相状の構造が形成されたと考えられる。これにより、PDA を用いて硬化した樹脂の熱伝導性が DDM との樹脂に比べて良好であったことが示唆される。そこで次に、より剛直で多点での硬化を可能とする DBZ を硬化剤に用いて樹脂を作製した。その結果、得られた樹脂はスメクチック相状の高次構造を形成し、0.55 W/mK の高い熱伝導率を示した (図 3)。これは DBZ が剛直なビフェニル骨格で

あることに加えて、分子鎖がより多くの架橋点で固定化され、強固で秩序性の高い構造が形成されたことによると考えられる。

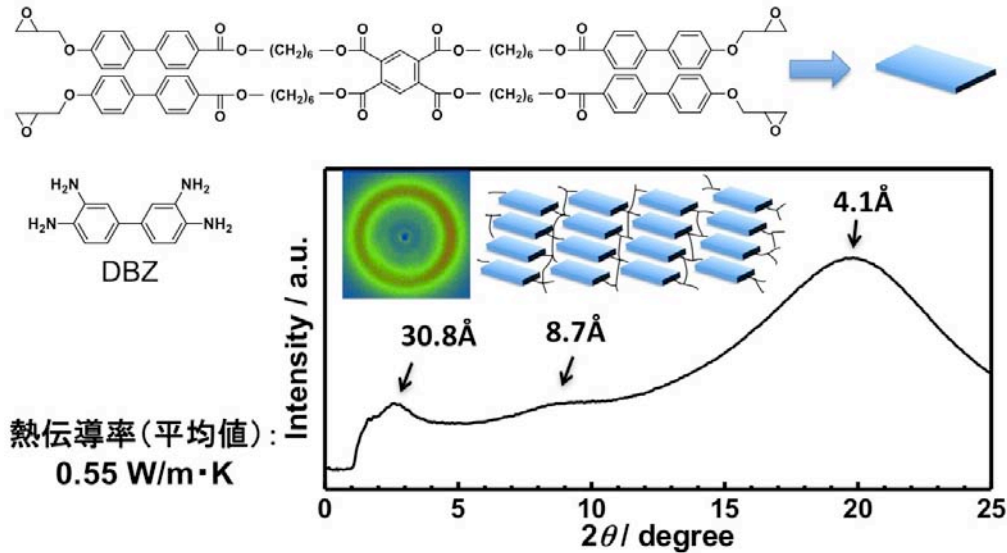


図 3. モノマーM1 と硬化剤 DBZ の熱硬化により得られた樹脂の広角 X 線回折プロファイル

一方、M3 と PDA との熱硬化反応はより低温の 140°C で 12 時間行った。得られた樹脂の WAXD プロファイルを図 4 に示した。回折ピークの解析から、エポキシ樹脂内部に恒等周期長 34\AA の層状構造が形成されていることが明らかとなった。熱伝導率の平均値は $0.44 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。硬化剤に DBZ を用いた場合も、樹脂内部に層状の周期構造が形成されていたが、樹脂中には DBZ の微結晶が少量残存していることが WAXD プロファイルにより明らかとなった。この樹脂の熱伝導率の平均値は 0.33

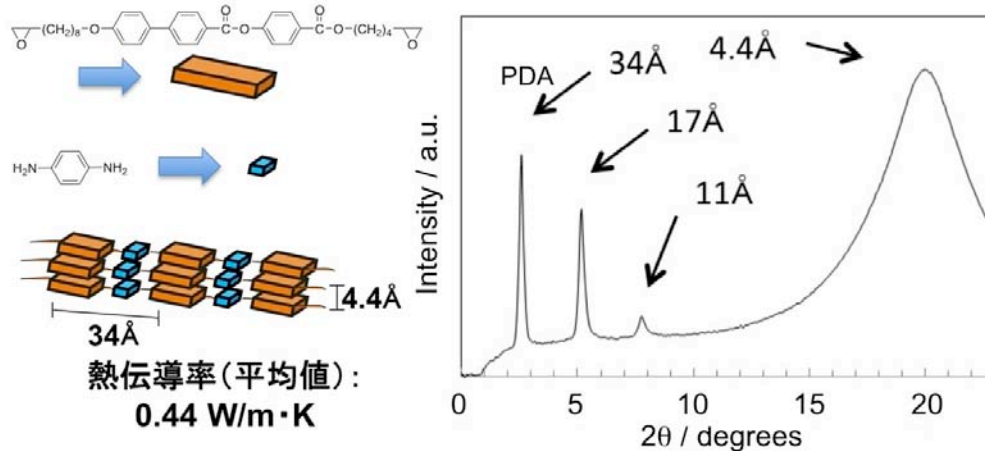


図 4. モノマーM3 と硬化剤 PDA の熱硬化により得られた樹脂の広角 X 線回折プロファイル

W/m・K であり、PDA との組み合わせにより得られた樹脂の熱伝導率よりも低い値であった。これは、硬化温度と硬化時間が適切でなかったことにより DBZ が一部未反応となり、樹脂中で熱伝導に適した高分子鎖が形成されなかったことためであると考えられる。各モノマーと硬化剤との組み合わせにおいては、樹脂内部に形成される秩序構造と硬化温度との関係を探りながら最適化条件を検討していくことが重要であることがわかった。

【結論】 電力負荷機器の電気エネルギー変換効率の向上を目指し、成形性に優れたエポキシモノマーの開発と高熱伝導性エポキシ樹脂の創製に取り組んだ。分子の一次構造に分岐構造あるいは非対称構造を導入することは、成形性に優れた高熱伝導性エポキシモノマーの開発に向けて重要な分子設計の指針のひとつになることがわかった。これらのモノマーとアミン系硬化剤によって作製された熱硬化樹脂は秩序性の高い分子配列構造が形成され、従来の非晶性エポキシ樹脂に比べて高い熱伝導性を示すことが明らかとなった。今後、硬化剤、硬化温度、硬化時間などに関わる硬化条件の最適化と得られる樹脂の自己組織化構造及び熱伝導性との相互関係をより明確にすることでエポキシ樹脂の更なる高熱伝導化が可能となり、新規材料開発による省エネルギーへの貢献が期待される。

【謝辞】 本研究の一部は、NEDO 産業技術研究助成事業の補助により遂行した。本研究は三菱電機先端技術総合研究所との共同研究により行ったものである。