

液晶性非対称エポキシ化合物を用いた樹脂硬化物の高次構造と熱伝導性

東工大院理工 ○中村彰宏・前田利菜・戸木田 雅利・柿本雅明・早川晃鏡
三菱電機 鷗崎 晋也・三村 研史・上原 康・河瀬 和雅・漆畑廣明・信時英治

要旨

本研究では、高熱伝導性絶縁樹脂材料の熱伝導性と成型加工性の両立を目指し、分子の一次構造が非対称となる新規液晶性エポキシモノマーの検討を行った。得られた新規エポキシモノマーの相転移挙動、溶解性を明らかにし、ジアミン硬化剤と硬化反応を行うことにより樹脂硬化物を作製した。硬化条件により樹脂内部に異なる高次構造が形成され、その高次構造と熱伝導性の関係を明らかにした。

1. 緒言

エレクトロニクス機器の小型化、高出力化に伴い、電子機器等の絶縁接着材料として放熱性にも優れたエポキシ樹脂の開発が求められている。これまでの報告例では、配列秩序構造からなる樹脂の熱伝導性が従来のアモルファスな樹脂に比べて高いことが示されており[1]、配列秩序構造を形成する材料として液晶性エポキシモノマーの開発に高い関心が集まっている。しかしながら、従来の液晶性エポキシモノマーの多くは融解温度が高く、また各種溶媒に対する溶解性が乏しいことから成形加工性に大きな課題を残していた。本研究では、低融点、高溶解性を示す液晶性エポキシモノマーの開発を目的として、分子の一次構造が非対称となる新規液晶性エポキシモノマーの設計と合成を行った。また、得られたエポキシモノマーとジアミン硬化剤による樹脂硬化物の作製を行い、樹脂内部に形成された秩序構造と熱伝導性について明らかにした。

2. 実験

新規の非対称型エポキシモノマーを合成した。一次構造解析は IR、¹H、¹³C NMR スペクトルにより行った。得られたエポキシモノマーの相転移挙動に関する知見を得るために、示差走査熱量計 (DSC) 測定、偏光顕微鏡 (POM) 観察を行った。次に、エポキシモノマーとジアミン硬化剤の混合物における硬化反応挙動、得られた樹脂の高次構造および熱伝導性に関する知見を得るために、DSC 測定、WAXD 測定、SPring-8 の放射光を用いた時分割 WAXD 測定を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に、末端にエポキシ基を有し、分子構造が非対称であるモノマーの合成経路を示した。全 5 段階の反応で目的とする化合物を得た。合計収率は 40% であった。得られた化合物の ¹H、¹³C NMR スペクト

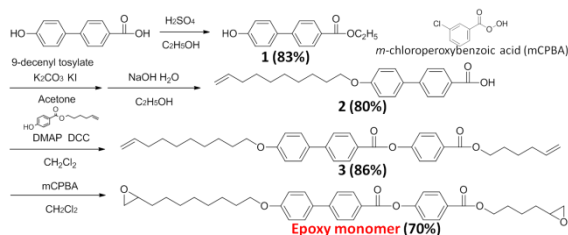


Fig. 1. Synthesis of Epoxy Monomer

ル測定を行った。¹H スペクトルを Fig. 2 に示す。すべてのシグナルが帰属できた事から、得られた化合物が目的の化合物であることがわかった。

Fig.3 に、エポキシモノマーの DSC 曲線を示した。第二昇温過程の DSC 曲線からは 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、モノマーが流動性を示したことから液晶相が形成されていることが示唆された。Fig.4 にエポキシモノマーの広角 X 線回折 (WAXD) 測定の結果を示した。84~163 °C の温度領域にて、小角および広角領域にそれぞれ鋭いピーク ($2\theta=2.3, 36 \text{ \AA}$) とブロードなピーク ($2\theta=20, 4.5 \text{ \AA}$) が観察された。以上のことから、得られたエポキシモノマーは 84~163 °C の温度領域にてスメクチック A 相を示す液晶性化合物であることがわかった。Table.1 に、エポキシモノマーの各種溶媒に対する定性的な溶解性を示す。エポキシモノマーは溶媒に対して優れた溶解性を示すことが明らかとなった。クロロホルムを用いた定量的な溶解性試験を行ったところ、20 wt% の溶液を調製可能であった。

続いて、エポキシモノマーと *p*-フェニレンジアミンをエポキシ等量で混合した。硬化温度による樹脂内部の高次構造と熱伝導性の関係を明らかにするために、それぞれ 120 °C、160 °C、200 °C、220 °C で 12 時間硬化反応を行った。得られた樹脂の WAXD プロファイルを Fig.5 に示す。120 °C、160 °C、200 °C、で硬化反応を行った樹脂は、

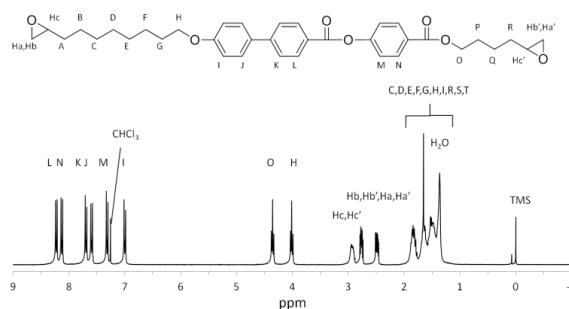


Fig. 2. ¹H NMR spectrum of epoxy monomer in CDCl₃.

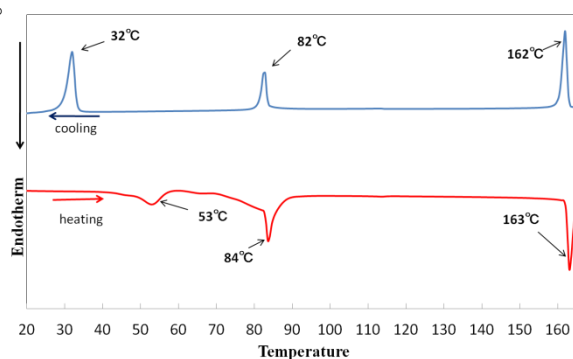


Fig. 3. DSC curves of monomer at 10 °C/min under a N₂ atmosphere.

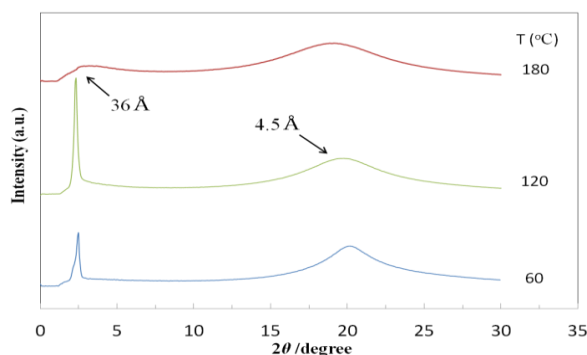


Fig. 4. WAXD profile of epoxy monomer.

Table 1. Solubility of epoxy monomer.

Solvent	CHCl ₃	THF	Ethanol	EtAc	Hexane
	+++	++	+	+	-

+++ : soluble ++: soluble on heating
+ : partially soluble - : insoluble

34 Å の周期構造に基づく回折ピークが 3 次まで観察された。これより、樹脂内部に恒等周期長 34 Å の層状構造が形成されたことが明らかとなった。220 °C で硬化反応を行った樹脂は樹脂内部に高次構造が形成されないことがわかった。これより、硬化温度により、樹脂内部に異なる高次構造が形成されることがわかった。160 °C で 12 時間硬化した樹脂と 220 °C で 12 時間硬化した樹脂の熱伝導率を、ai-Phase-Mobile による温度波熱分析法により、場所を変えながらの 10 点測定から平均値を測定することにより行った。樹脂内部に明確な層状の周期構造が形成された、160 °C で 12 時間硬化した樹脂の熱伝導率は 0.40 W/m・K を示した。また、樹脂内部に層状構造を形成されない、220 °C で 12 時間硬化した樹脂の熱伝導率は 0.33 W/m・K を示した。以上より、樹脂内部に層状構造を有する樹脂は、高い熱伝導性を有することが明らかとなった。

次に、硬化剤による高次構造の違いを検討するために、硬化剤に *p*-フェニレンジアミン(PDA)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(DDM)、3,3'-ジアミノベンジジン(DBZ)を用い、140 °C で 12 時間硬化反応を行った。得られた樹脂の WAXD プロファイルを図 6 に示す。いずれの硬化剤を用いた場合も、樹脂内部に層状の周期構造が形成されることが明らかとなった。硬化剤に PDA を用いた樹脂には 34 Å の層状構造が形成され、DDM、DBZ を用いた樹脂には 36 Å の層状構造がそれぞれ形成されることがわかった。樹脂の熱伝導率を測定したところ、PDA で硬化させた樹脂は 0.4 W/m・K を示し、DDM で硬化させた樹脂は 0.39 W/m・K、DBZ で硬化させた樹脂

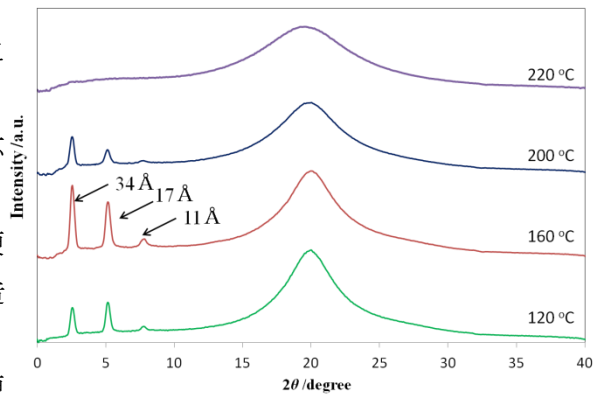


Fig. 5. WAXD profile of epoxy resin prepared by monomer and *p*-phenylenediamine.

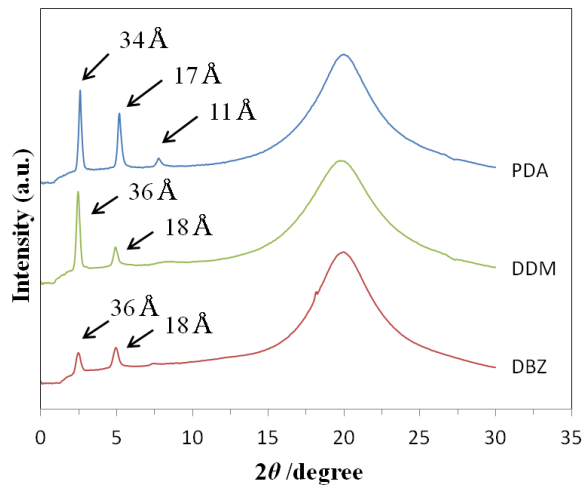


Fig. 6. WAXD profile of epoxy resin prepared by monomer and diamines.

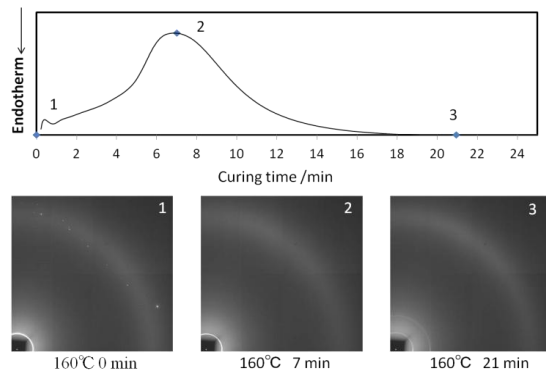


Fig. 7. WAXD profile of epoxy resin prepared by monomer and *p*-phenylenediamine under a N_2 atmosphere at 160 °C and WAXD patterns recorded at 160 °C

は $0.37 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ を示した。これより、硬化剤により、樹脂内部に異なる高次構造が形成され、それにより異なる熱伝導率を示すことが明らかとなった。

エポキシモノマーと *p*-フェニレンジアミンの混合物に対して、放射光を用いた時分割 WAXD 測定を行った。160 °C、220 °C で硬化反応を行ったときの DSC 測定結果と、得られた樹脂の WAXD プロファイルを図 7、図 8 に示す。DSC 測定結果と WAXD 測定結果より、160 °C で硬化反応を行った樹脂は、硬化反応初期から中期にかけては X 線の回折ピークが一つのみ観察され、硬化反応中期から後期にかけて X 線の回折ピークが複数観察されるようになった。また、220 °C で硬化反応を行った樹脂は、硬化反応の進行に伴い X 線の回折ピークが観察されるようになり、硬化反応後期で X 線の回折ピークが消失していくことがわかった。以上のことから、硬化時間の経過に従い、樹脂内部に層状の周期構造が形成されていく事が明らかとなった。また、液晶性エポキシモノマーと芳香族ジアミンにより形成される高次構造は、硬化反応初期から中期と、硬化反応後期で異なる構造が形成されることが明らかとなった。

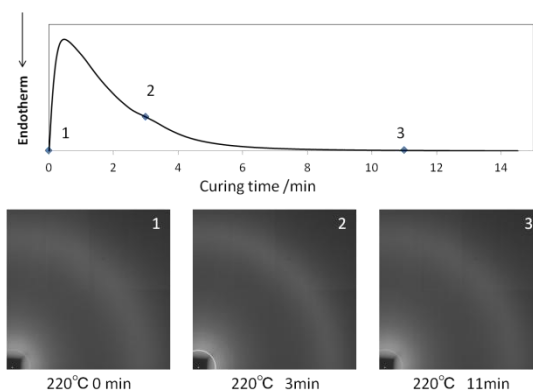


Fig. 8. WAXD profile of epoxy resin prepared by monomer and *p*-phenylenediamine under a N_2 atmosphere at 220 °C and WAXD patterns recorded at 220 °C

4. 結論

本研究では、低融点、高溶解性を示す液晶性エポキシモノマーの開発を目的として、分子の一次構造が非対称となる新規液晶性エポキシモノマーの設計と合成を行った。また、得られたエポキシモノマーとジアミン硬化剤による樹脂硬化物の作製を行い、樹脂内部に形成された秩序構造と熱伝導性について明らかにした。得られた非対称型液晶性モノマーは、84~163 °C で明確なスメクチック液晶相を示すことが明らかとなり、クロロホルムに高い溶解性を示すことが分かった。また、樹脂硬化物は、樹脂内部に層状の高次構造が形成され、高い熱伝導性を有することがわかった。以上のことから、非対称型液晶性エポキシモノマーを用いることにより、成型加工性に優れ、また、樹脂内部に高次構造が形成されることで高い熱伝導性を有する樹脂硬化物を作製できることが示唆された。本研究により、一次構造として末端に長いアルキル鎖を持たせ、非対称の構造にすることは、液晶性エポキシモノマーの成型加工性と高熱伝導性の両立を目指すのに有用な分子設計の一つであるという指針を得た。

5. 参考文献

[1] M. Akatsuka and Y. Takezawa, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 2464.