

ベンゾアゾール環を含むポリイミド(10). サーモトロピック液晶性

東邦大理 井上 崇子、長谷川 匡俊、石井 淳一

【緒言】近年電子機器における半導体素子からの放熱が重要な課題となっている。電気絶縁材料である一般の有機高分子では、熱伝導率(λ)が $0.1\sim 0.2\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ の範囲であり非常に低い値を示す。そのため、熱伝導率が高いアルミナ等の無機フィラーを樹脂中に分散させて熱伝導率を高める手法がしばしばとられる。その際、樹脂/フィラー複合材料の熱伝導率をでき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も、バインダーとしての樹脂自身の熱伝導率を高くした方がより効果的であることが知られている。高分子材料の中でも特にPBO繊維(Zylon、図1)は繊維方向に沿って高い熱伝導性を示すことが知られているが、これをそのままフィルム状に成形困難である。そこで我々は以前、樹脂自身の熱伝導性を大幅に改善する試みとして、図3に示す経路でサーモトロピック液晶性 PBO を検討し、ヒーター付超伝導磁石(図2)を用いて液晶状態で強磁場を印加して PBO 主鎖を膜厚方向に高度に配向させ、フィラー無しで $1.79\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ の高い熱伝導率を得た[1]。しかしながらこの液晶性 PBO は、図3に示すように重合・精製工程が煩雑であるという欠点があった。そこで本研究では、従来のポリイミド(PI)系同様、製造工程が極めて簡便なベンゾオキサゾール(BO)構造単位を主鎖中に有する液晶性PIについて検討した。

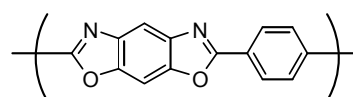
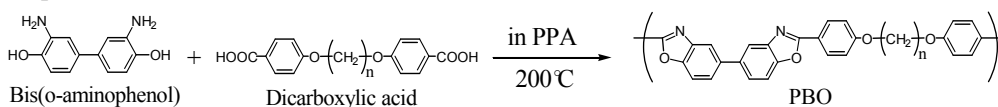


図1 Zylon の分子構造



図2 超伝導磁石

One-pot method



Two-step method

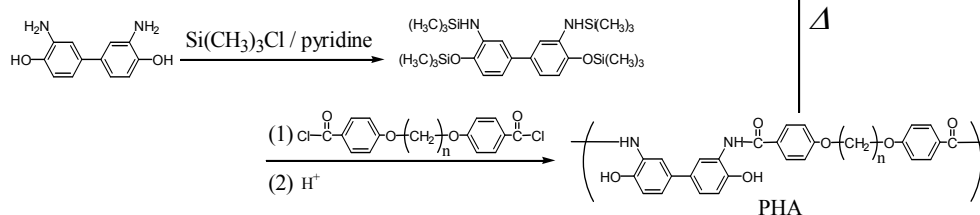


図3 液晶性PBOの重合方法(一段階ワンポット法および2段階法)

【実験】BO 基含有テトラカルボン酸二無水物を合成・精製し、FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ および元素分析により分子構造を確認した。このモノマーと脂肪族ジアミンまたはジアミノシロキサンより BO 基含有PI前駆体(PAA)を重合し、ガラス基板上に塗布して $80^\circ\text{C}/2\text{h}$ で乾燥後、 $250^\circ\text{C}/1\text{h}$ 熱処理を行なってイミド化した(BO-PEsI-1 および BO-PEsI-2)。これらをホットステージ付偏光顕微鏡(POM)及び示差走査熱量分析(DSC)より液晶性を調べた。また、BO 基含有ポリイミドのモデル化合物も合成・精製し、FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ および元素分析により分子構造を確認した。モデル化合物についても POM および DSC より液晶性を調べた。

【結果と考察】 1. ポリエステルイミド(PEsI)系の液晶性

まず剛直な 4,4'-ビフェニレン基をエステル基で連結したテトラカルボン酸二無水物と屈曲性の脂肪族ジアミンより得られたシンプルな半脂肪族 PEsI 系(ジアミンのメチレン鎖長 $m=8\sim 12$ 、図4)の液晶性について検討した。その結果、 $m=8\sim 12$ 全ての系で液晶組織が観察され、メチレン鎖長の増加と共に液晶形成温度の低下が見られた。一方ジアミノシロキサン($n=1$ および 9)を用いた場合には、脂肪族ジアミンを用いるよりも更に低い温度で液晶形成が見られた。これはシロキサン結合の内部回転障壁が低いことに起因して分子運動性が高まった結果によるものと考えられる。

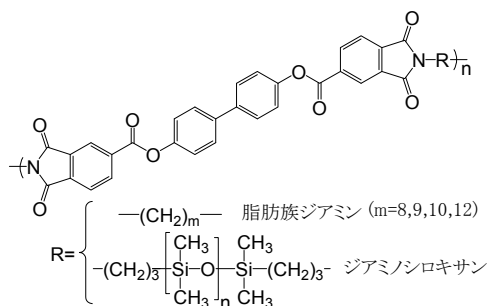


図4 PEsI の構造

2. 連結基を持たない BO 基含有

PI(BO-PI)系の液晶性

中央の BO 基が連結基無しで直接フタル酸無水物基に結合したテトラカルボン酸二無水物より得られる2種類のモデル化合物($R=n$ -octyl 基および n -dodecyl 基、図5)の液晶性を調べたところ、どちらも液晶性は全く見られなかった。また、このテトラカルボン酸二無水物とジアミノシロキサンより得られるポリマー系(BO-PI)も同様に液晶性を全く示さなかった。この結果は、BO 基と2つのフタルイミド基からなるメソゲン基が長すぎて、屈曲部とのバランスが崩れたためではないかと考えられる。

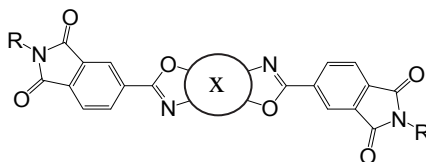


図5 連結基をもたない BO-PI のモデル化合物

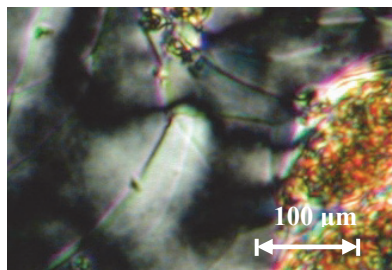
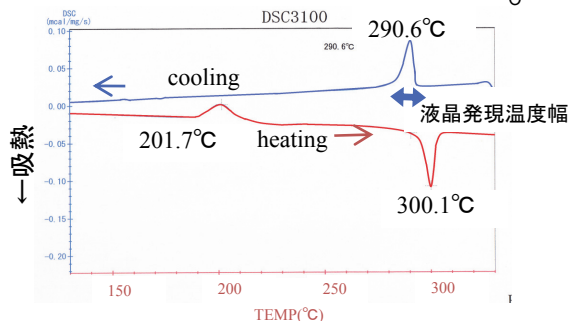
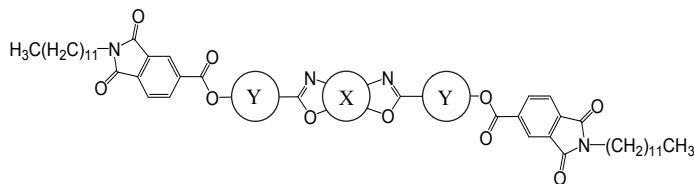


図6 BO-PEsI のモデル化合物の DSC 曲線と POM 写真(降温過程@290°C)

3. BO 基含有 PEsI(BO-PEsI)系の液晶性

上記の検討結果に基づいて、BO 基をメソゲンとして p -エステル結合を介して連結した系について検討を行った。図6に BO-PEsI のモデル化合物の DSC

曲線と POM 写真を示す。降温過程において非常に狭い温度範囲(290°C付近)で流動性のある光学異方性組織が見られた。このことから、*p*-エステル結合を介して BO 基とフタルイミド基を連結してメソゲン部位に適度な運動性を与えることにより、剛直性と屈曲性のバランスを保つことができれば、対応する高分子量体(BO-PEsI系)においても、液晶形成能を発現することが期待される。

昇温過程における BO-PEsI 系(BO-PEsI-1 および BO-PEsI-2)の POM 写真を図7に示す。脂肪族ジアミンを用いた BO-PEsI-1 ($m=12$)では昇温過程 310°Cで流動性のある光学異方性組織が観察された。一方ジアミノシロキサンを用いた BO-PEsI-2 ($n=9$)では液晶形成温度が BO-PEsI-1 と比べると若干低下した(290°C)。これは Si-O 結合のまわりの内部回転障壁が C-C 結合のそれに比べてかなり小さく、分子運動性が増加したためである。また、液晶温度領域も明らかに拡張した。メソゲン部や屈曲部における嵩高い側鎖の存在は、液晶形成にとってしばしば障害となるが、本研究で得られた BO 基含有 PEsI 系では、ジメチルシロキサンユニットのメチル基は液晶形成に深刻な悪影響を及ぼさなかった。

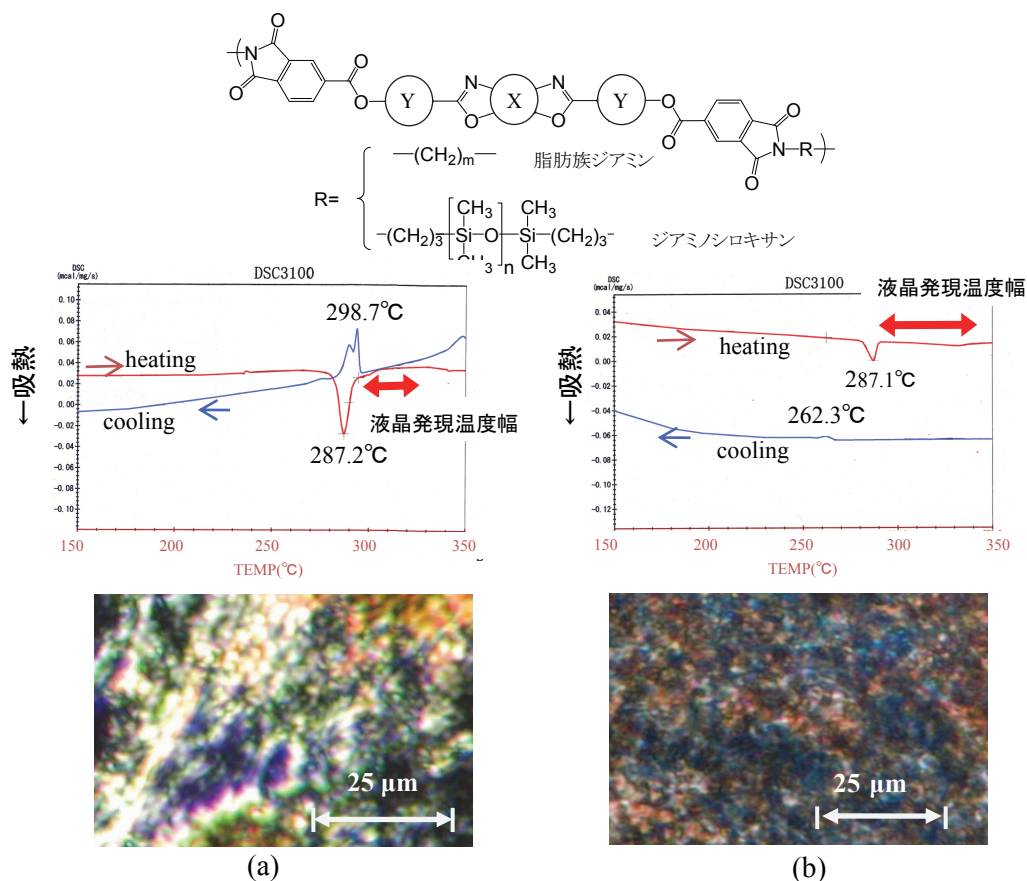


図7 BO 基含有 PEsI の POM 写真:
 (a) BO-PEsI-1 昇温過程@310°C
 (b) BO-PEsI-2 昇温過程@290°C

【謝辞】本研究の一部は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(2012年-2016年)の助成により実施された。

【参考文献】 [1] M. Hasegawa et al., *Polym. Int.*, **60**, 1240 (2011).