

# ベンゾオキサゾール環を有する液晶性熱硬化型樹脂

東邦大理 繁田 香澄、長谷川 匡俊、石井 淳一

**【要旨】**放熱性の高い絶縁材料を開発するため、本研究ではベンゾオキサゾール基含有サーモトロピック液晶性熱硬化型樹脂を検討した。

**【緒言】**近年、電子機器の高性能化・小型化に伴い集積回路等からの放熱が重要な課題となっている。現在、電気絶縁性の放熱材としてアルミナなどの熱伝導性フィラーを樹脂中に分散した複合材料が用いられているが、より高い熱伝導率を得るためにはマトリックス樹脂(バインダー)自体の熱伝導率を高めることが効果的である。有望な放熱材料として、高分子材料の中でも特に繊維方向に高熱伝導性を示すと知られるポリベンゾオキサゾール(PBO)繊維(図1)が挙げられるが[1]、PBO 繊維は不溶・不融であり成形性に乏しいという問題があった。以前我々は、半脂肪族 PBO を液晶状態で磁場配向することにより、膜厚方向の熱伝導率が飛躍的に増加することを明らかにした

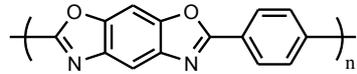


図1 PBO 繊維

[2]。この結果は、液晶秩序構造と共にベンゾオキサゾール (BO) 基が熱伝導性に有利に働くことを示唆している。しかしながら、この半脂肪族 PBO 系の製造工程は煩雑であり、主鎖型液晶高分子であるために熔融粘度が高く、液晶化度が十分高くないという問題が残されていた。そこで本研究では、熱伝導率を更に高めるべく熔融粘度の低下と液晶化度の向上を目的として、BO 基含有サーモトロピック液晶性熱硬化型樹脂を検討した。

**【実験】**本研究では屈曲部の異なるBO基含有ジアミンを合成・精製し、FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR、元素分析より分子構造を確認した。これを用いて以下に示すビスエポキシド化合物と併せて検討を行った。

## 1-1 液晶性ビスエポキシドの合成

図2に剛直な構造を有するアゾメチン基含有ビスエポキシドの合成経路を示す。

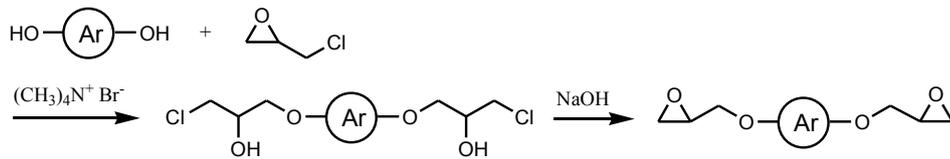


図2 剛直な構造を持つアゾメチン基含有ビスエポキシドの合成経路

比較例として中央にビフェニレン骨格を有するビスエポキシドもエピクロルヒドリンを用いて合成した。

## 1-2 エポキシド/BO 基含有ジアミンの熱硬化反応

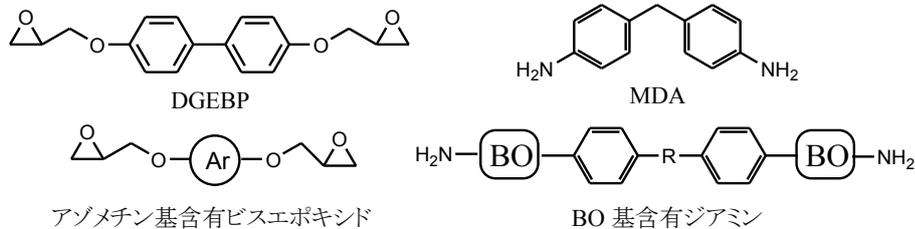


図3 使用したビスエポキシドと芳香族ジアミンの構造

本研究では秩序構造をフィルム中に保持するため、熱硬化性モノマーを所定の温度に加熱して液晶状態とし、その状態で熱硬化を行うことで秩序構造が固定化された熱硬化物を作

製した。そのため液晶転移温度範囲と熱硬化温度帯が近接していることが重要であり、そのための分子設計が必要である。硬化用の試料作成は以下のように行った。図3に示すビスエポキシドとBO基含有ジアミンをモル比2:1でTHF中に分散させた。得られた混合分散液をスライドガラス上にパスツールピペットで広げ、室温で90分乾燥した。この混合試料を真空中250°C/1h熱処理を行い、熱硬化フィルムを得た。比較例として液晶性を示さないDGEBP/MDA混合系を200°C/1hで熱硬化した試料を製作した。

## 2. 熱伝導率測定

熱硬化フィルムの熱拡散率( $a$ )は温度波分析法(ai-Phase Mobile)より測定した。またフィルムの比熱( $c$ )をDSCより、密度( $\rho$ )を密度勾配管より求め、 $\lambda = ac\rho$ の関係式より熱伝導率( $\lambda$ )を求めた。

【結果と考察】合成したBO基含有ジアミンは図4に示す温度範囲で液晶相を示すことが確認された。

### 1. BO基含有ジアミン/DGEBP熱硬化系(III)

この混合粉末は155.6°Cで図5に示すように液晶組織を示し、図6フィルムの外観及びPOM写真(@r.t)

その直後に熱硬化反応の発熱ピークが見られた。この混合粉末を真空中室温から250°Cまでゆっくり昇温し、250°Cで1時間保持して得られた熱硬化物は図6に示すような光学異方性を保持したフィルムを与えた。これは昇温過程で、液晶温度範囲をゆっくりと通過し、その際に熱硬化反応も同時に起こったためであると思われる。その硬化物の熱伝導率は、一般のエポキシ樹脂硬化物よりもやや高い $0.241 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。液晶温度範囲及び熱硬化反応の温度領域を更に近づけることができれば、熱伝導率を更に改善できる可能性がある。

### 2. BO基含有ジアミン/アゾメチン基含有ビスエポキシド熱硬化系(IV)

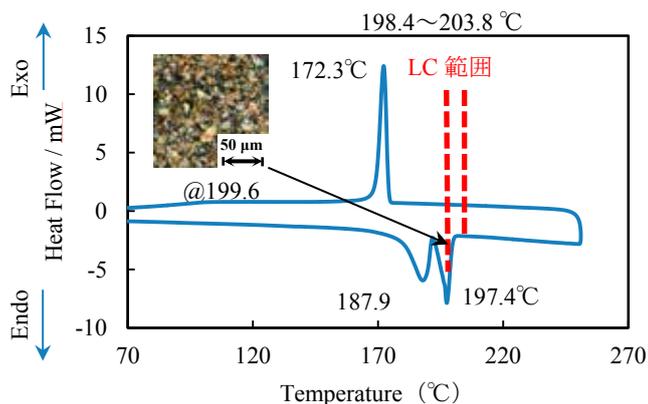


図4 BO基含有ジアミンのDSC曲線及びPOM写真

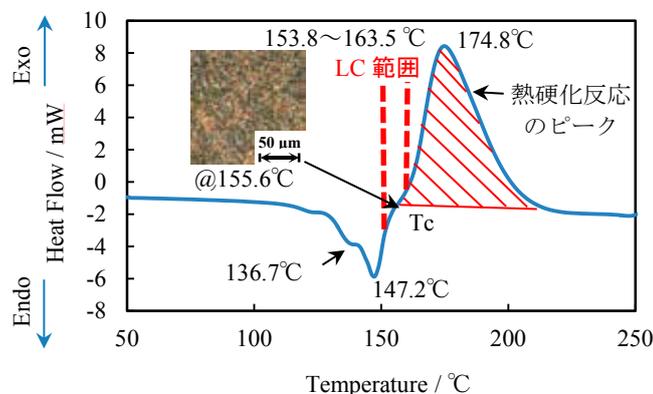


図5 BO基含有ジアミン/DGEBPのDSC曲線及びPOM写真



図6 フィルムの外観及びPOM写真(@r.t)

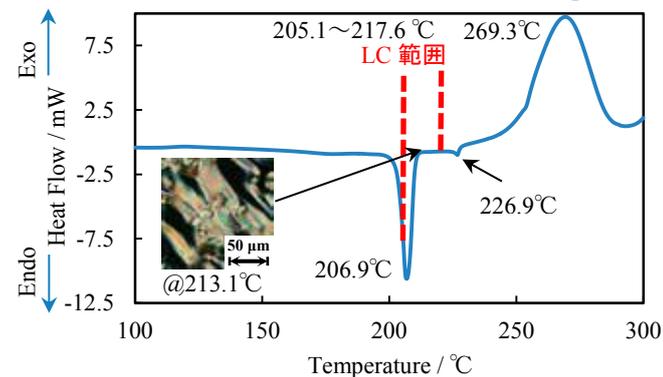


図7 アゾメチン基含有ビスエポキシドのDSC曲線及びPOM写真

アゾメチン基含有ビスエポキシドは図7に示すような液晶相を形成した。BO基含有ジアミンとアゾメチン基含有ビスエポキシドの混合粉末は図8に示すように、それぞれの転移温度よりも低い温度で、ネマチック液晶相に見られる典型的なシュリーレン模様を示した。また熱硬化温度の発熱ピークと液晶温度範囲をかなり近づけることができた。前述の熱硬化系(Ⅲ)と同じ温度条件で熱硬化物を作製し、熱伝導率を測定したところ、 $0.257 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と熱硬化物(Ⅲ)よりもやや高い値が得られた。次に、この熱硬化系(Ⅳ)の熱伝導性の更なる改善を期待して、図9に示すような配置により膜厚方向へ直流電場( $15.35 \text{ kV/cm}$ )を印加しながら  $250^\circ\text{C}/1\text{h}$  で熱硬化を試みた。その結果、図10に示すフィルムの熱伝導率は  $0.488 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  まで増加し、電場配向の一定の効果が確認された。

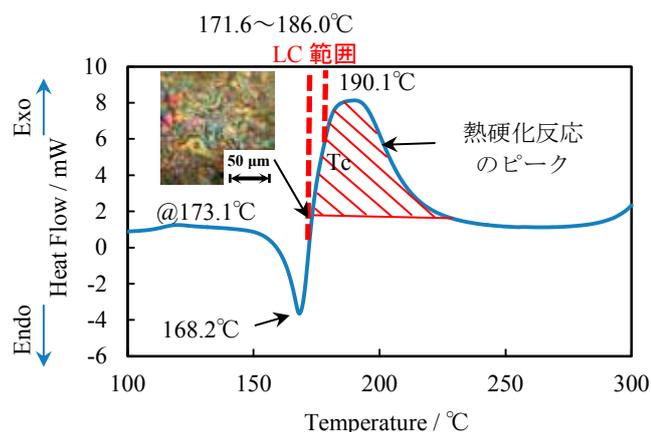


図8 BO基含有ジアミン/アゾメチン基含有ビスエポキシドのDSC曲線及びPOM写真

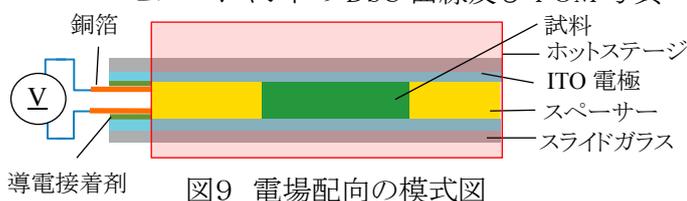


図9 電場配向の模式図



図10 フィルムの外観及びPOM写真(@r.t)

### 3. 熱硬化物の熱伝導率の比較

図11に本研究で得られたエポキシ系熱硬化物(フィルム)の熱伝導率の比較を示す。DGEBP/MDA系(Ⅱ、比較例)は熱硬化後のフィルム中に光学異方性は全く見られず、これに対応してその熱伝導率は一般のエポキシ樹脂と同程度かわずかに高い値に留まったが、液晶転移温度と熱硬化温度が近づくにつれて熱伝導率が徐々に増加していることがわかる。熱硬化条件を最適化することで、熱伝導率を更に改善できる可能性が十分ある。

I	ポリアミドフィルム(Upilex-S)
II	DGEBP/MDA
III	DGEBP/BO基含有ジアミン
IV	アゾメチン基含有ビスエポキシド/BO基含有ジアミン(電場無し)
IV'	アゾメチン基含有ビスエポキシド/BO基含有ジアミン(電場有り)

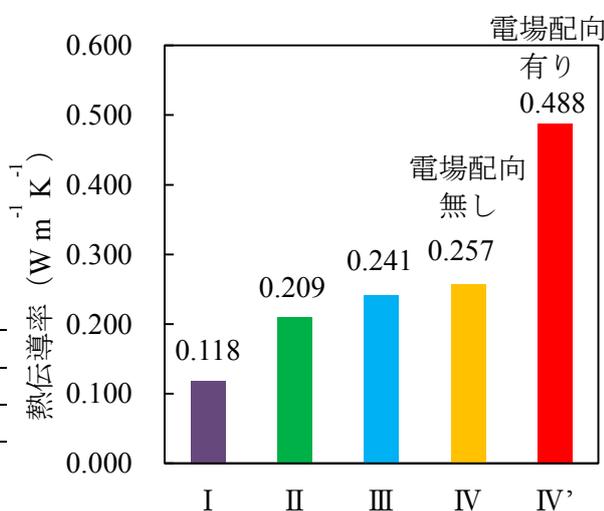


図11 熱伝導率の比較

【参考文献】 [1] X. Wang et al., *Macromolecules*, 46, 4937 (2013)

[2] M. Hasegawa et al., *Polym. Int.*, 60, 1240 (2011)

【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の助成(2012～2016年)により実施された。