

# 液晶性エポキシ樹脂の配列構造と自由体積の相関性の解明

## —複合材料の高熱伝導化メカニズムの理解—

関西大学大学院 博士課程後期課程 2年 (助成時)

同上 博士課程後期課程 3年 (現在)

太田 早紀

### 【研究背景】

電子機器の高性能化・軽薄化の急速な進展により、機器内部で発生する熱量は著しく増加しており、周辺部品に使用される高分子材料の熱的物性の改善が求められている。エポキシ樹脂はネットワークポリマーの一種であり、(1)活性水素化合物(硬化剤)との重付加反応、または(2)酸・塩基触媒存在下の自己重合反応によって、エポキシモノマーの硬化反応を進行させ三次元架橋構造を形成する。電気絶縁性・接着性に優れるため、無機フィラーとの複合化により電子部品用接着剤として工業分野で幅広く使用されている。

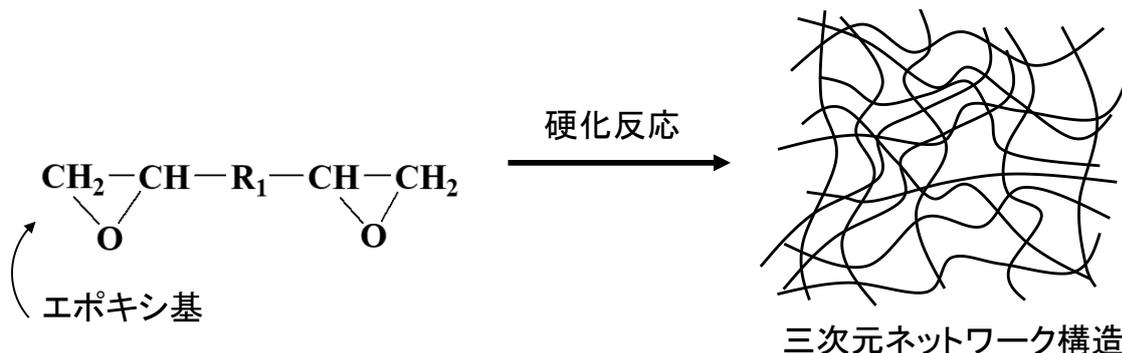


図1 エポキシ樹脂の硬化反応・ネットワーク構造のイメージ図

しかしながら、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂は、温度上昇に伴いネットワーク鎖の熱運動が激しくなりガラス状態からゴム状態に転移する。汎用樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )は200°C未満であり、次世代電子機器の要求特性( $T_g \geq 250^\circ\text{C}$ )を十分に満たしていない。加えて、 $T_g$ 以上の高温領域ではエポキシ樹脂の熱的・力学的物性は著しく低下するため、材料の使用温度範囲を厳しく制限する。更に、自由電子を持たないエポキシ樹脂の熱伝導率は、金属やセラミック材料と比較して一桁以上低いため、樹脂部分がボトルネックとなり複合材料の熱伝達を阻害することが問題となっている。この問題を解決するために、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂の熱伝導性や耐熱性等の熱的物性の改善が急務となっている。

我々はこれまで、剛直性と共役性を兼ね備えたメソゲン骨格を導入した液晶性エポキシ樹脂に着目してきた。共役構造を有するメソゲン基の自己組織化により、三次元ネットワーク内に秩序性の高い液晶ドメイン構造を形成するため、汎用樹脂と比較して優れた熱的・力学的物性を示すことが知られている。更に、メソゲン基が自己配列していない等方相硬化系に

においても、剛直なメソゲン骨格の存在はネットワーク鎖の熱運動の抑制に効果的である。

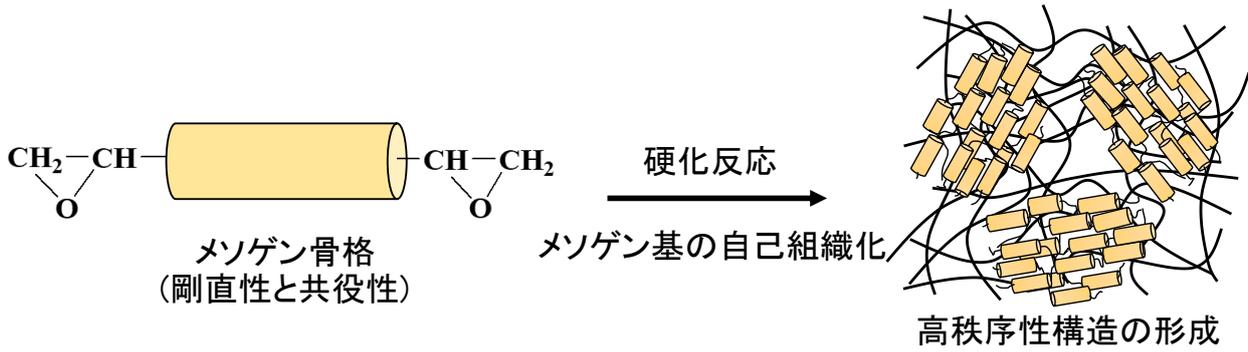


図2 液晶性エポキシ樹脂の硬化反応・ネットワーク構造のイメージ図

しかしながら、エポキシ樹脂のようなネットワークポリマーは不融解・不溶解ゲルであるゆえに、他の低分子化合物や熱可塑性ポリマーと比較して構造解析が困難かつ複雑である。このために、液晶性エポキシ樹脂のネットワーク構造については未解明な部分が多く存在する。液晶性エポキシ樹脂の一層の高性能化・多機能化の実現には、硬化物のネットワーク構造の体系的な理解による精密な構造設計・制御が求められている。

### 【本研究】

Leeらは、シッフ塩基を有するエポキシではシッフ塩基のローンペアがエポキシに求核攻撃することによりエポキシが開環し、得られた末端アニオンによりアニオン重合を進行させることを報告した [J. Y. Lee, Y. W. Song, M. J. Shim, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2004, 10, 4, 601-607]。そこで本研究では、エポキシ樹脂の熱伝導性・物理的耐熱性の向上を目的として、潜在性触媒能を示すシッフ塩基含有メソゲン骨格エポキシ樹脂の自己重合を利用して多官能性と高秩序性が両立したネットワーク構造の創製を試みた。加えて、得られた硬化物のネットワーク構造を詳細に理解するため、陽電子消滅寿命測定によりネットワーク鎖の自由体積を評価し、温度変化に伴う材料内の微視的な構造変化を調べた。陽電子消滅寿命測定では、材料に打ち込まれた陽電子(またはポジトロニウム)と電子の対消滅タイミングの計測により、材料内のナノ空隙を追跡する。材料の自由体積は熱伝導性、熱膨張性、粘弾性等の諸物性に影響を与えることから、本測定により硬化物のネットワーク構造が物性に及ぼす影響を検討した。

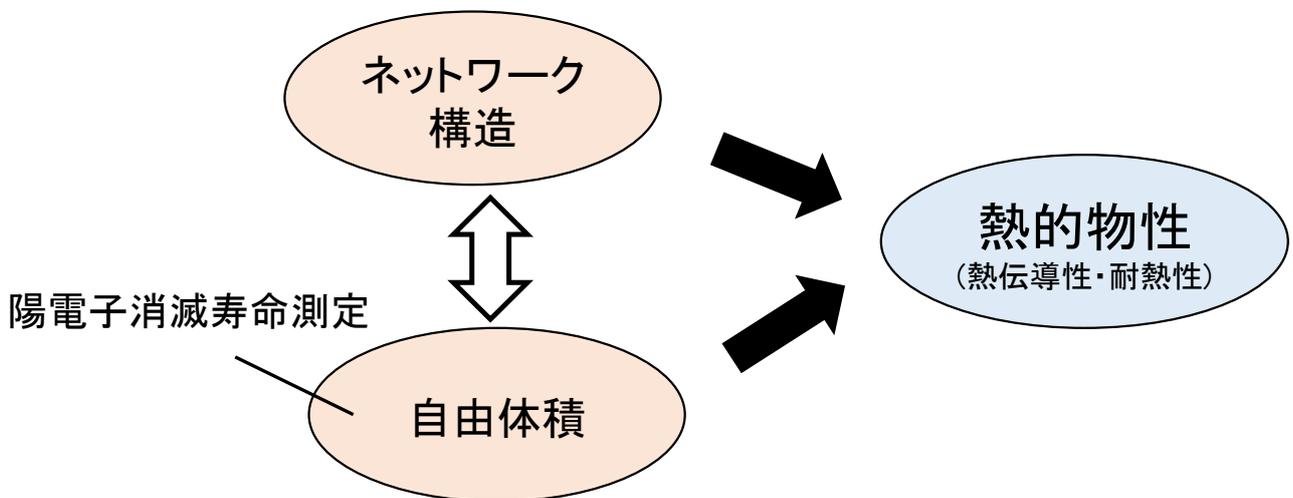


図3 本研究の概要