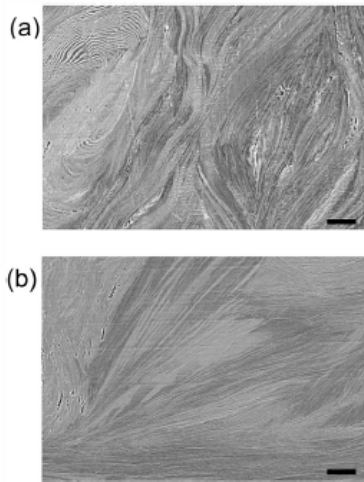


平成 25 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	有機・高分子物質専攻												
研究者 (ふりがな)	戸木田 雅利 (ときた まさとし)												
タイトル	高次構造制御による高熱伝導性高分子材料の開発												
助 成 名	東工大工系創成的研究賞												
採択金額	2,000,000 円												
研究の背景	<p>電気・電子機器の放熱材料として電気絶縁性で熱伝導性の材料が望まれている。ポリマー材料は軽量で成形性に富み、良好な電気絶縁性を有している。しかしながら、一般にポリマーの熱伝導率(λ)は $0.1 \sim 0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、無機材料 (たとえば酸化マグネシウム $\lambda = 42 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) の λ に比べると非常に低い。そこでポリマーに高熱伝導率の無機フィラーを高分率で配合した複合材料を利用している。マトリックス樹脂の熱伝導率 λ_m とフィラーの熱伝導率 λ_f から Bruggeman の式で計算される複合材料の λ のフィラー体積分率依存性から高熱伝導性高分子複合材料を得るには、マトリックス樹脂の熱伝導率の向上が有効であると結論される。申請者は分子鎖が自発的に配向する主鎖型液晶性高分子に着目して高熱伝導性高分子材料の探索を行ってきた。結果、ビフェノールとドデカン二酸からなる液晶ポリエステル PB-10 を射出成形した板状成形体が、厚み方向に高い熱伝導率 $\lambda = 1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を示すことを見出した。本研究の目的は、PB-10 の高熱伝導性発現機構の解明である。解明への第一歩は、液体と液晶の 2 相からなるラメラの厚さ・間隔、それらが集まってできる液晶ドメインサイズと熱伝導率との相関の解明である。</p>												
結果と考察	<p>PB-10 のラメラ構造の分子量による変化を調査した。PB-10 は、2 nm 間隔のスメクチック層構造に加え、40 nm 間隔で積層したラメラ構造を形成していることを 12 量体の PB-10 (以降 PB-10-12) で確認していたので、23 量体の PB-10-23、50 量体の PB-10-50 についても液晶状態での放射光小角 X 線散乱測定を行い、散乱プロファイルの解析によってラメラ構造を比較検討した。その結果、液晶ラメラ厚と間隔には分子量依存性はなかった。</p> <p>ラメラ厚と間隔が分子量依存性を示さないことは、液晶-液体相転移温度 T_i やエンタルピー (液晶化度) が分子量とともに増加するという事実と矛盾する。熱力学的考察からラメラ状液晶の T_i はラメラ厚が厚くなると上昇するはずであるし、液晶化度は、ラメラ厚とラメラ間隔の比と等しいはずであるからである。ラメラ構造に分子鎖をはめ込んで図を描くと、PB-10-12 では数多くの分子鎖末端がラメラ内に収容されていることが分かる (図 1)。 T_i の分子量 (重合度) 依存性は分子鎖末端が異物となって T_i を降下させると考え、理解した。</p> <div style="text-align: center;"> <table border="1" style="margin: 10px auto;"> <tr> <td>LC-Iso Temp. (°C)</td> <td>246</td> <td>253</td> <td>258</td> </tr> <tr> <td>DP</td> <td>12</td> <td>23</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>Chain Length (nm)</td> <td>27</td> <td>52</td> <td>115</td> </tr> </table> <p style="text-align: right;">Lamella Thickness 40 nm</p> </div>	LC-Iso Temp. (°C)	246	253	258	DP	12	23	50	Chain Length (nm)	27	52	115
LC-Iso Temp. (°C)	246	253	258										
DP	12	23	50										
Chain Length (nm)	27	52	115										
(図 1) PB-10 ポリエステルの構造式、液晶-液体相転移温度(T_i)とラメラ構造に収容された分子鎖の模式図、重合度と分子鎖長													

液体と液晶からなる2相ラメラ構造では、液晶化度は液晶ラメラ厚とラメラ間隔との比となり、PB-10の液晶化度は分子量によらず85%となるはずである。しかし、液晶-液体相転移エンタルピー ΔH_i から見積もられる液晶化度は51~92%で分子量とともに増加する。特にPB-10-12の液晶化度は51%と低くなる。これは、液晶ラメラ中にある分子鎖末端の影響として理解した。PB-10-12の広角X線回折パターンには散乱ベクトル $q = 14 \text{ nm}^{-1}$ の位置にあるスメクチック液晶の単斜晶格子の110面反射の付け根にアモルファス相の散乱に由来する散漫な反射が特徴的に現れる一方、001反射の形状は他のPB-10と変わらない。つまり、液晶ラメラ内部にもアモルファスな部分が存在することを示している。

液晶ラメラ内のアモルファス部分の存在は、ラメラの曲げを誘発しているようである。(図2a)はPB-10-12の電子顕微鏡写真である。ストライプはラメラ周期構造によるものである。(図2b)に示すPB-10-23のラメラ周期構造がまっすぐに伸びているのに対して、PB-10-12のストライプは曲がっている。ラメラが曲がっている部分は単斜晶格子のスメクチック液晶で埋めつくすことはできず、そこにアモルファス部分が存在することが示唆される。分子鎖末端の存在によって生じた欠陥がアモルファス部分となるため、このような曲がったラメラは低分子量PB-10に「特徴的なものである」と考えた。



(図2) (a)PB-10-12 と(b)PB-10-23の電子顕微鏡写真。スケールバーは2 μm.

以上を、*Polymer*, **55**, 2609-2613(2014)に報告した。

結論と今後の課題

熱伝導率は共有結合している鎖方向に高くなると言われている。したがって、高分子鎖を伸びさせればその方向に高い熱伝導率が発現すると考えられる。しかし、折りたたみ鎖ラメラ構造の存在は、高分子鎖はラメラ内では伸びきっているものの、折りたたまれ、アモルファス相に挟まれている。それでもPB-10ポリエステルがラメラ層法線方向に高い熱伝導率を示すのはなぜなのか？また、分子量の異なるPB-10の熱伝導率を測定したが、分子量依存性はなかった。分子鎖末端の存在は熱伝導に影響しないのだろうか？PB-10の高熱伝導性発現のメカニズムの解明には、種々の高分子液晶について、その高次構造を明らかにしながら、熱伝導率を評価して、構造との相関を調査する必要がある。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品1		0
備品2		0
消耗品		1,840,000
旅費	アメリカ化学会での発表旅費(学生の旅費の一部補助)	160,000
その他		0
合計		2,000,000

記入上の注意:

備品は、品名ごとに記入。

差額が生じた場合は、消耗品で調整。

消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。