

E2-01 熱伝導性および熱膨張性を制御した耐熱性高分子の材料設計

安藤 慎治(東工大・物質理工)

代表的なスーパーエンブレであるポリイミド (PI) は、酸二無水物(An)とジアミン(Da)の開環重付加により得られる溶媒可溶なポリアミド酸 (PAA) を、加熱または化学的に脱水閉環することで合成される。そのため PI は Fig.

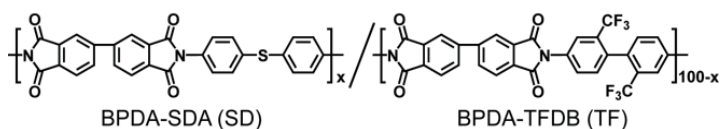


Fig. 1 Structures of sulfur-containing PI (SD) and fluorine-containing PI (TF) used for immiscible PI blend films.

1 に示すように An 部と Da 部の繰り返し構造を有し、剛直な構造による分子凝集と配向性から一般に高い熱伝導性 (TC) を示す。TC の向上を目的として μm サイズの無機粒子 (おもに金属酸化物・窒化物) を熔融混合や溶液キャストなどにより高分子マトリックス中に分散させた「有機/無機ハイブリッド材料」では、熱伝導臨界パーコレーション濃度以上で生じる粒子同士の連なりによる“熱伝導経路 (熱伝導パス)”形成のために多量の粒子充填が必要であり、膜の柔軟性や接着性、絶縁破壊強度に問題が生じやすい。そこで著者らは、膜厚方向の熱伝導性向上を目指して、高結晶性で六角錐や針状を示す酸化亜鉛 (ZnO) sub- μm 微粒子を熱伝導性粒子として用い、親和性の異なる 2 種の PI から成る非相溶系 PI ブレンドにおいて、粒子を一方の相にのみ偏在させる方法を試みた (Fig. 2)。PI ブレンド膜の断面 SEM 像からこれら 2 相が幅 30~50 μm で膜厚方向に連続的に連なる“垂直型ダブルパーコレーション (VDP)”相分離構造を自発的に形成することを見出した。

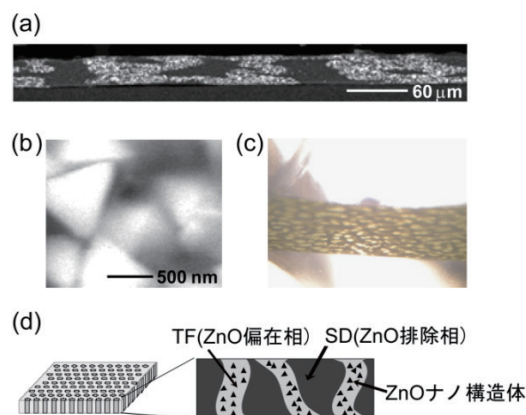


Fig. 2. (a) cross-sectional SEM view of a ZnO/PI-blend (SD/TF) film, (b) magnification of ZnO-condensed phase, (c) transmission optical micrograph of SD/TF film, and (d) schematic views of SD/TF film having VDP morphology.

Fig. 3 に PI ブレンド膜および含フッ素 PI (TF) に ZnO を均一分散させた単一 PI 膜の ZnO 含有量と $D_{\perp}$ (垂直方向熱拡散率) の実測値・計算値との関係を示す。VDP 構造を有する PI ブレンド膜は、単一 PI 膜と ZnO 添加量が同量でありながら、粒子偏在相に粒子が濃縮するため顕著に大きな $D_{\perp}$ 値を示している。このように異種高分子の偏斥構造制御により、熱伝導性を大きく向上させつつ、PI 膜としての耐熱性・柔軟性・機械特性を保持することができる。発表では、PI の体積膨張率制御 (低減) についても述べる。

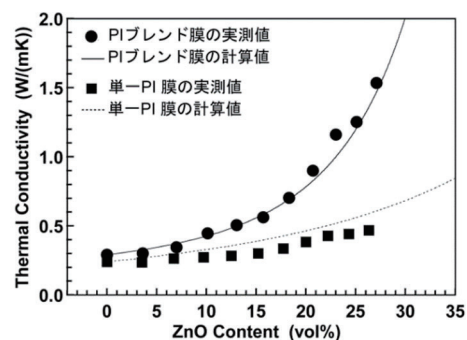


Fig. 3. ZnO filler content dependence of out-of-plane thermal conductivity ($TC_{\perp}$) for ZnO/PI-blend films. (●: PI having VDP morphology, ■: Homo-PI (TF) films including homo-dispersed ZnO).

- 1) D. Yorifuji, S. Ando, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7583-7593.
- 2) D. Yorifuji, S. Ando, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 4402-4407.
- 3) S. Uchida, T. Murakami, T. Iwamura, R. Ishige, S. Ando, *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 15492-15499.
- 4) M. Tanimoto, T. Yamagata, K. Miyata, S. Ando, S. Ando, *Appl. Mater. Interfaces.*, **2013**, *5*, 4374-4382.

PROFILE

安藤 慎治 (東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 教授)

1989 年 東京工業大学大学院高分子工学専攻 博士課程修了 工学博士、1989 年 日本電信電話(株)入社後、境界領域研究所主任研究員、1995 年 東京工業大学高分子工学専攻 助教授、1998-99 年 英国ダーラム大学化学科客員研究員、2006 年 東京工業大学物質科学専攻 教授、2016-18 年 東京工業大学副学長(安全・コンプライアンス担当)、2020-東京工業大学評議員、専門分野：固体高分子物質の分光学を用いた構造解析と光・熱・電気物性の高機能化、高分子物質のナノハイブリッド化による高性能化、量子化学計算による物性予測、研究室 HP : <http://www.ando-cap.mac.titech.ac.jp/>