

主鎖型液晶ポリエステル結晶ラメラの配向と熱伝導性

吉原秀輔^{1),2)}、江崎俊朗¹⁾、中村充¹⁾、坂口雅史¹⁾、松本一昭¹⁾、渡辺順次²⁾

1)株式会社カネカ、2)東工大院理工

【要旨】

主鎖型液晶性ポリエステル樹脂単体および六方晶窒化ホウ素 (h-BN) 含有複合材料の射出成形体について熱伝導率を測定した。射出成形時のせん断流動により、樹脂中の折りたたみ鎖結晶ラメラが成形体表面に対して平行に配向し、それゆえに樹脂分子鎖は成形体の法線方向に配向した。従って、樹脂成形体は法線方向に $1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の高熱伝導率を示した。さらに h-BN との複合材料は法線方向だけでなく面内方向にも著しく高い熱伝導率を示した。これは法線方向に配向した樹脂分子鎖が面内方向に配向した h-BN 間の良好な熱伝導パスとして機能した結果であると考えられる。

【諸言】

今日熱伝導性樹脂材料は、自動車、情報端末、照明のような電気・電子機器の放熱材料として注目を集めている。特に自動車部材やハイパワーLEDの放熱は現在アルミなどの金属が担っているが、「軽量化」を目的に金属代替可能な樹脂材料の開発が求められている。一般に樹脂材料は高い電気絶縁性を有し、成形加工が容易である一方、熱伝導率は金属に比べて3ケタ程度低い ($0.1 \sim 0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)。樹脂の熱伝導率を金属のレベルまで引き上げることは技術的に困難であるが、 $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以上の高熱伝導化によって金属に匹敵する放熱効果が得られる場合があるとの報告もあり¹⁾、この値が一つの技術目標となっている。樹脂材料を高熱伝導化する一般的な手法は大量の熱伝導性無機フィラーを添加するというものである。フィラーを大量に添加することでフィラーが連続構造を形成し、これが熱のパスとなるために熱伝導率が高くなる。しかし大量のフィラーを添加すると樹脂材料の比重が高くなる、成形流動性が悪くなるなどの問題が発生する。一方で少ないフィラー添加量で高熱伝導性を実現する有力な方法として「ベース樹脂の高熱伝導化」が良く知られている²⁾が、熱可塑性樹脂においてそのような技術はこれまでなかった。

今回我々は高次のスメクチック液晶であるスメクチックI相を示す主鎖型液晶ポリエステルPB-10³⁾(図1)を利用し、熱可塑性のベース樹脂そのものを射出成形にて高熱伝導化する手法を見出したので報告する。⁴⁾

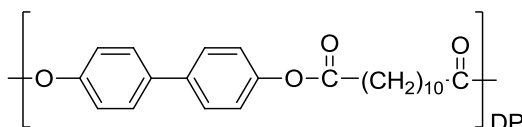


図1. PB-10の分子構造

[実験]

PB-10は4,4'-ジアセトキシビフェニルとドデカン二酸との重縮合により重合し、重合後溶融樹脂はステンレス板上に払出した。(数平均分子量 10,000、分子量分布 1.9) 比較としてのポリブチレンテレフタレート (PBT) はノバデュラン 5008L (三菱エンジニアリングプラスチック社製) を使用した。h-BNは平均粒子径 45 μm のPT110 (モメンティブパフォーマンスマテリアルズ社製) を使用した。

2D-SAXSパターンはBruker AXS Nano-STAR-Uにて、2D-WAXDパターンはRigaku-Denki UltraX18 X-ray generatorにて得た。SEM(S-4800, Hitachi Ltd.)による結晶ラメラの観察用試料は、まず試料をマイクロトームにて面出しし、観察面をRuO₄蒸気で染色した後、白金パラジウムを蒸着することで調製した。

樹脂とh-BNは二軸押出機にて混合し、PB-10は220 $^{\circ}\text{C}$ 、PBTは260 $^{\circ}\text{C}$ に設定した。樹脂および複合材料は小型射出成形機(DSM Xplore, Micro Injection Moulding Machine 5.5 ml)を用いて板状(10 \times 40 \times 1 mm^3)に成形した。シリンダーおよび金型温度について、PB-10は240、170 $^{\circ}\text{C}$ 、PBTは260、170 $^{\circ}\text{C}$ にそれぞれ設定し、射出圧は0.7 MPaとした。ここでPB-10成形時のシリンダーおよび金型の温度は、それぞれPB-10の液晶相温度、結晶相温度に設定している。

熱伝導率はXeフラッシュ法 (Netzsch社製、LFA 447) により測定した。

[結果および考察]

射出成形にて板状(10 \times 40 \times 1 mm^3)に成形されたPB-10の熱伝導率を測定したところ、法線方向 (ND) に1.2 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ と汎用の等方的な樹脂材料 (0.2 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)と比較し、6倍の熱伝導率を示した。一方で流動方向 (MD) および横断方向 (TD) には0.3 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 程度であった。この法線方向への高熱伝導化の原因を追究するため、成形体中の樹脂の結晶ラメラおよび分子鎖の配向をそれぞれSAXS (図2b) およびWAXD (図2c)にて観察した。

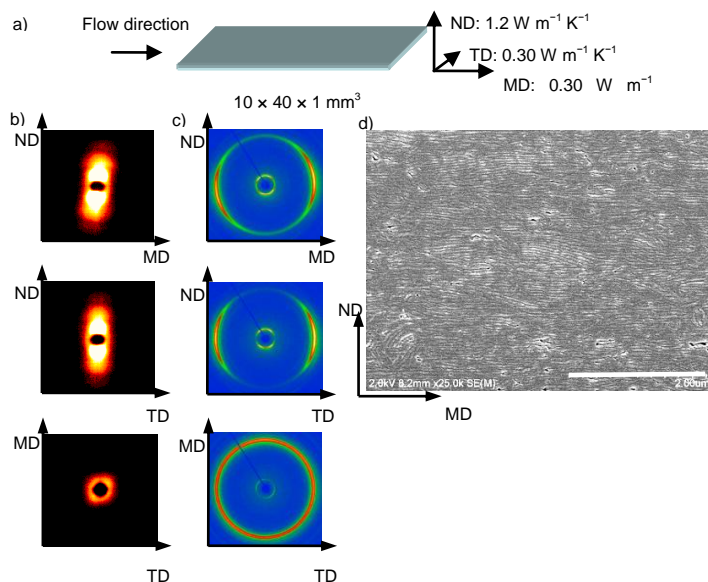


図 2. PB-10 射出成形体の特徴。a)成形体の熱伝導率、b)SAXSパターン、c)WAXDパターン、d)SEM写真

SAXSパターンにおいて、(ND, MD) と (ND, TD) パターンでは結晶ラメラの積層からの散乱ピークが子午線上に現れ、(MD, TD) パターンでは対応するピークが観察されなかった。これにより、結晶ラメラは成形体の(MD, TD) 平面に対し平行に配向し

ていることが確認された。また(ND, MD) パターンからの強度プロファイルから、結晶ラメラの周期は47 nmであった。図2cのWAXD結果について、分子鎖間からの回折に由来する外側のピークは、(ND, MD) および (ND, TD)パターンでは赤道線上に現れ、(MD, TD)パターンではリング状に観察された。これらのプロファイルから、樹脂分子鎖は(MD, TD)平面(すなわち結晶ラメラ面)に対し垂直に配向していることがわかった。図2dの(ND, MD)断面におけるSEM写真からも、結晶ラメラはよく(MD, TD)平面に対し平行に配向しているのがわかる。以上の結果から、射出成形時のせん断流動によりPB-10の折りたたみ鎖結晶ラメラが成形体の面内方向に配向し、巨視的に見れば分子鎖が成形体の法線方向に配向するため、同方向に熱伝導率が高くなったと考えられる。

次にPB-10/h-BN複合材料の熱伝導率を測定し、PBTベースの複合材料と比較した。ここで、PBT成形体の熱伝導率は法線方向に $0.25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、面内方向に $0.28 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。複合材料の熱伝導率について、図3a、3bに法線方向および面内方向の測定結果をそれぞれ示す。

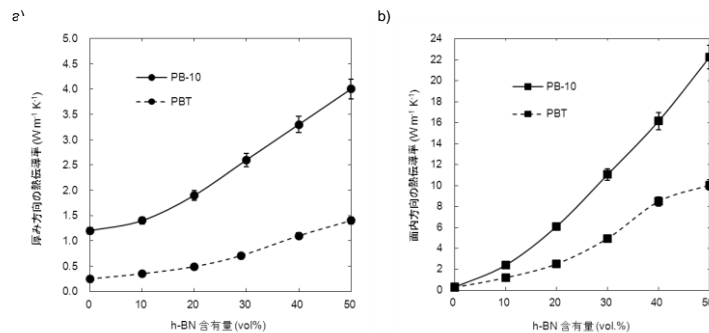


図3. 樹脂/h-BN複合材料の熱伝導率。a)法線方向、b)面内方向

法線方向について、PB-10はPBTの3~4倍の熱伝導率を示した。これは樹脂単体の熱伝導率の差がそのまま複合材料においても反映された結果と考えられる。一方、面内方向においてもPB-10はPBTに対し約2倍の高熱伝導性を示した。これは樹脂単体の面内方向の熱伝導率がどちらも約 $0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であることから考えると驚くべき結果であった。PB-10ベースではh-BNを50 vol.%配合することにより、約 $22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ もの高熱伝導率となり、電気絶縁性の射出成形体としてはこれまでにない値となった。PB-10/h-BN(40 vol.%)の成形体における2D-WAXDパターンを図4aに示す。PB-10の分子鎖間からの回折に由来するピークは図2bと同様の回折パターンであることから、40 vol.%のh-BN存在下でも、樹脂分子鎖は成形体の法線方向に配向していることがわかる。さらに、これらの回折パターンにはh-BNの(002)面(図4b)からの回折ピーク

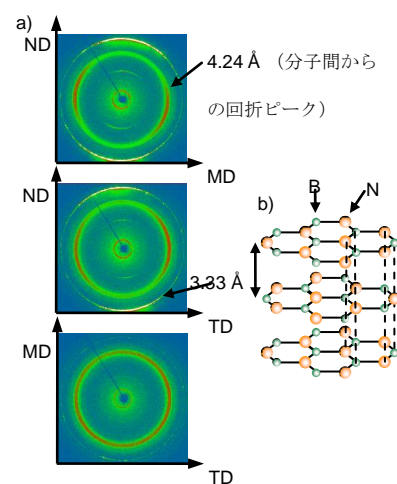


図4. PB-10/h-BN成形体の高次構造。a)WAXD パターン、b)h-BNの結晶格子

も観測された。(ND, MD)および(ND, TD)パターンにおいて、(002)面からの回折ピークは子午線上に現れ、(MD, TD)パターン上には観察されなかった。これらのプロファイルから、板状のh-BNが(MD, TD)面に対し平行に配向していることがわかる。以上の結果から、PB-10/h-BN複合材料の高熱伝導率発現機構について、我々は図5に示すようなモデルを考えている。このモデルでは、法線方向に配向した樹脂分子鎖が、面内方向に配向し、同方向に熱をよく伝達するh-BN間の良好な熱伝導パスとして機能している。このような樹脂分子鎖とh-BNの配向が互いに垂直関係になるような成形体は、今回の技術により初めて得られた。我々はこの配向関係が、複合材料成形体の熱伝導率を法線方向にも面内方向にも効率的に高めることを今回見出した。

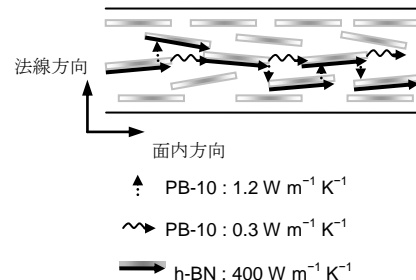


図5. PB-10/h-BN 複合材料の熱伝導モデル

本技術によれば、例えば $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の熱伝導率を達成するために必要な h-BN は約 30 vol.% であり、PBT に比べ約 20 Vol% 減量することができる。このように高い熱伝導率が少ないフィラー含有量で達成できるため、高熱伝導性と低比重、良成形流動性を兼ね備えた材料が得ることができる。

[まとめ]

主鎖型液晶性ポリエステルである PB-10 および h-BN との複合材料の射出成形体について熱伝導率を測定した。射出成形時のせん断流動により、樹脂中の折りたたみ鎖結晶ラメラが成形体表面に対し平行に配向し、それゆえに樹脂分子鎖は成形体の法線方向に配向する。従って、樹脂成形体は法線方向に $1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の高熱伝導率を示した。さらに h-BN との複合材料は法線方向だけでなく面内方向にも著しく高い熱伝導率を示した。これは法線方向に配向した樹脂分子鎖が面内方向に配向した h-BN 間の良好な熱伝導パスとして機能した結果であると考えられる。本技術によれば少ないフィラー含有量で高熱伝導化できるため、高熱伝導性と低比重、良成形流動性を兼ね備えた材料が得られる。

[参考文献]

- 1) Ir. R. H. C. Janssen, Ir. L. Douren, H. K. Van Dijk, “Thermally conductive plastics: balancing material properties with application needs”, *LED professional Review*, **2010**, 17, 38.
- 2) 竹澤由高, 「絶縁エポキシ樹脂のランダム自己配列型高次構造制御による高熱伝導化」, 竹澤由高 監修, 『高熱伝導性コンジット材料』, シーエムシー出版, **2011**, 63.
- 3) M. Tokita, S. Okuda, S. Yoshihara, C. Takahashi, S. Kang, K. Sakajiri, J. Watanabe, *Polymer* **2012**, 53, 5596.
- 4) S. Yoshihara, T. Ezaki, M. Nakamura, J. Watanabe, K. Matsumoto, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 2213.