

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410220

研究課題名(和文)主鎖型液晶性高分子の高熱伝導性発現機構の解明

研究課題名(英文)High Thermal Conductivity of Main-Chain Liquid Crystalline Polyesters

研究代表者

戸木田 雅利 (Tokita, Masatoshi)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：30301170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：40~70nmのラメラ厚を持つPP-10スメクチックI液晶無配向試料の熱拡散率を測定した結果、熱拡散率に有意な差は現れなかった。BB-nスメクチックA液晶の熱伝導率は0.3~0.4 Wm⁻¹K⁻¹で偶数系で高く奇数系で低い偶奇効果を示し、nの増加に伴い低下した。偶数系BB-nは結晶性であり、結晶性の影響の可能性もある。側鎖型液晶性高分子PmBEnを磁場配向し、熱拡散率と構造解析の結果との対応を検討した。その結果、(1)側鎖メソゲン層の間に主鎖がより閉じ込められているほうが熱伝導率・熱拡散率が高い。(2)SmAd構造に特徴的なテール鎖同士の凝集は熱拡散率を大きく低下させることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The thermal conductivity of main-chain liquid crystal PB-10 polyester hardly depends on the lamellar size although the thermal conductivity was measured for non-oriented (bulk) samples.

The thermal conductivity of BB-n polyesters ranged from 0.3 - 0.4 Wm⁻¹K⁻¹ and higher for even-member BB-n than off-member ones. Even-member BB-n polyesters are crystalline, so the thermal conductivity may be affected by the crystallinity. PmBEn polymers form two types of smectic LCs that differ in their degree of side-chain overlap, which affects the thermal diffusivity. Smectic A1 (SmA1) LCs with fully interdigitated side chains have 20% greater thermal diffusivity than smectic Ad LCs with side chains overlapping at the alkyl tail. The variations in thermal diffusivity in PmBEn polymers are correlated with the smectic LC structures characteristic of side-chain LC polymers.

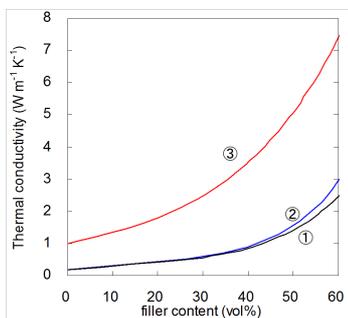
研究分野：高分子構造・物性

キーワード：熱伝導性 液晶性高分子

1. 研究開始当初の背景

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。

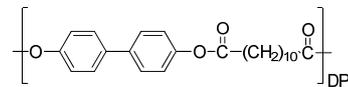
図1はマトリックス樹脂の熱伝導率 λ_m とフィラーの熱伝導率 λ_f から Bruggeman の式で計算される複合材料の λ のフィラー体積分率依存性である。例として、複合材料の λ を $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ にするのに必要なフィラー配合量を求める。熱伝導率 $\lambda_m = 0.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ のマトリックス樹脂と熱伝導率 $\lambda_f = 30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ のフィラーの組み合わせ(図1中曲線①)では、必要なフィラーの量は 55 vol% である。このような高フィラー配合率では、ポリマー材料の特長である軽量性や成形性は著しく低下し、さらには電気絶縁性も低下する。フィラーの熱伝導率を $\lambda_f = 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ にしても(曲線②)フィラーの必要量はほとんど変わらない。ところがマトリックス樹脂の熱伝導率を $\lambda_m = 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ にすれば(曲線③)必要なフィラー量は 23 vol% になる。このように、軽量性や成形性、絶縁性に優れた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**



(図1) 複合材料熱伝導率の計算値。横軸はフィラー体積分率。マトリックス熱伝導率 $\lambda_m = 0.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、フィラー熱伝導率 $\lambda_f = 30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の場合； $\lambda_m = 0.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\lambda_f = 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の場合； $\lambda_m = 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\lambda_f = 30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の場合。

の熱伝導率の向上が有効であると結論される。

低熱伝導性のポリマーも、分子鎖を高度に配向すれば、配向方向に熱伝導率が高くなる。 $\lambda = 0.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ のポリエチレンをナノファイバーにすると繊維軸方向に $\lambda = 104 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ もの高熱伝導率を示す。我々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、ピ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 (下記) 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。



高熱伝導性ポリマーを目的とした液晶性高分子の研究例はあるけれども、高分子鎖が流動方向に配向し、フィルム面内の液晶配向方向に高熱伝導であるという報告が数多い。これらとは対照的に PB-10 は単純な射出成形で流動方向に対し垂直方向に高熱伝導率を示す。

さらに PB-10 と球形フィラーとの複合材料が等方的に高熱伝導性を示すことを見出した。粒径 $50 \mu\text{m}$ の球形酸化マグネシウム (MgO) を 30 vol% 添加した複合材料の λ は $2.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。一般的なポリマー ($\lambda = 0.25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) で同じ λ を発現させるためには 55 vol% の MgO を添加しなければならない。複合材料中で PB-10 は巨視的に配向しておらず、その λ は $0.54 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であると考えられる。ところが、PB-10/球形 MgO 複合材料の λ の MgO 体積分率依存性から見積もられる PB-10 の λ は MgO 分率とともに増加し、MgO 分率 30 vol% の試料での PB-10 の λ は板状射出成形試料の厚み方向と同じ $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と見積もられる。

板状射出成形 PB-10 が厚み方向に高い λ を示したり、複合材料中で PB-10 が巨視的配向なしに配向試料と同等の高い熱伝導率を示したりする要因は、液晶高分子の分子鎖が折りたたまれて形成する積層ラメラ構造にある。液晶高分子を流動させると分子

鎖が流動方向に配向するのが一般的である。一方、PB-10 では分子鎖ではなく、間隔 40 nm で積層したラメラ（薄板）が互いに滑ることで薄板が流動方向に配向する。ラメラ法線方向に伸びた分子鎖は流動方向に対して垂直に配向する。複合材料では、このラメラが MgO 粒子表面に沿って並び隣接した粒子方向に積層している。この積層ラメラ中にある分子鎖が隣接する MgO 粒子間の有効な熱伝導パスになっていると考えている。

2. 研究の目的

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。同様な検討は結晶性高分子で行われているが、球晶という複雑なモルフォロジーの壁に阻まれたままである。積層ラメラを高度配向できる液晶高分子を素材とすることで本研究はこの壁を打破する。さらに適宜ポリマーを設計合成し、液晶構造（スメクチック層厚、層秩序、液晶種）が熱伝導率に及ぼす影響も検証する。

3. 研究の方法

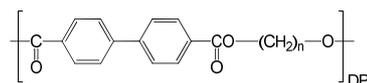
(1)熱履歴による PB-n のラメラ構造及び液晶ドメインサイズ制御

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。このラメラはポリエチレン結晶のラメラと同様、折りたたまれた分子鎖で形成され、非晶相に挟まれている。このラメラ間隔は、より高い温度での等温液晶形成（液体 液晶相転移）または液晶状態の熱処理で増加する。PB-10 で間隔や厚みの異なるラメラ構造をもつ試料を調製し、それらを小角 X 線散乱（SAXS）プロファイル解析で決定し、熱拡散率との対応を検討した。

(2)主鎖型液晶性ポリエステル BB-n の熱伝導率

PB-n と同様にスメクチック液晶を形成、折りたたみ鎖ラメラがせん断流動によって配向することで分子鎖が速度方向に垂直に

配向する主鎖型液晶性高分子に BB-n（下記）がある。BB-n の化学構造はエステル結合方位が逆である点を除けば PB-n と類似している。一方、形成するスメクチック液晶種は異なる。



PB-n のスメクチック相はメソゲンがスメクチック層内で短距離的な位置の秩序を有するスメクチック I 相である。一方、BB-n のスメクチック相は層内でメソゲン位置の秩序のないスメクチック A 相である。

(3)スメクチック層間隔・層秩序が熱伝導率に及ぼす影響

n=5~10 の BB-n を合成しその熱伝導率を測定した。

PB-8 と PB-12 をランダム共重合し、液晶性は維持され、かつ積層ラメラ構造による明確な SAXS プロファイルを与える一方、積層の相関長が短くなり層秩序パラメータが低下する。層間隔や層秩序が熱伝導に与える影響を調査する。

4. 研究成果

(1)熱履歴による PB-n のラメラ構造及び液晶ドメインサイズ制御

PB-10 について、40~70nm のラメラ厚を持つスメクチック液晶を調製し、その熱拡散率を測定したが、無配向試料で測定したため、熱拡散率に有意な差は現れなかった。

(2)主鎖型液晶性ポリエステル BB-n の熱伝導率

BB-5~10 の熱伝導率を測定した。熱伝導率は $0.3\sim 0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ で偶数系で高く奇数系で低い偶奇効果を示しつつ、n の増加に伴い低下した。偶数系 BB-n は結晶性であり、結晶性の影響の可能性もあると考えた。

(3)スメクチック層間隔・層秩序が熱伝導率に及ぼす影響

フェニルベンゾエイトをメソゲンとするポリメタクリル酸系側鎖型液晶性高分子 PmBEn を磁場配向し、ダイレクター方向とそれに垂直な方向の熱拡散率を温度波熱分析法で測定評価するとともに、X 線回折法による構造

解析の結果との対応を検討した。また熱伝導率 λ を熱拡散率 α 、浮沈法により決定した密度 ρ 、温度変調 DSC による低圧熱容量 CP から評価した。磁場配向では、磁場方向によりフィルム面に対してダイレクターが垂直あるいは面内一方向にある透明なモノドメインフィルムが調製できた。これらモノドメイン試料を用いた測定では、ダイレクター方向に垂直な方向の熱拡散率は試料による差はなかった。スメクチック A1 液晶を形成する PmBE1 の熱拡散率・熱伝導率は m の増加に伴い増加するとともに m が奇数の系のほうが偶数の系よりも大きくなる偶奇振動を示した。スメクチック Ad 液晶を形成する PmBE4、PmBE6 の熱拡散率・熱伝導率はともに PmBE1 よりも小さかった。スメクチック層楯に起因する X 線回折の強度から層法線方向の電子密度分布を推定し、熱拡散率・熱伝導率との対応を見たところ、スメクチック層構造と熱伝導率・熱拡散率に以下の相関があることが明らかとなった。(1)側鎖メソゲン層の間に主鎖がより閉じ込められているほうが熱伝導率・熱拡散率が高い。(2)SmAd 構造に登頂的なテール鎖同士の凝集は熱拡散率・熱伝導率を大きく低下させる。このように側鎖型高分子スメクチック液晶の熱拡散率はその層構造と密接に相関することを示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 14 件)

- (1) Sugimoto, A.; Yoshioka, Y.; Kang, S.; Tokita, M. Thermal Diffusivity of Side-Chain-Polymer Smectic Liquid Crystals. *Polymer* **2016**, *106*, 35–42. 査読有
- (2) Kuwahara, H.; Sakajiri, K.; Kang, S.; Watanabe, J.; Tokita, M. Dimerization of Nematic Liquid Crystals for Enhancing Birefringence. *Chem. Lett.* **2016**, *45* (11), 1297–1299. 査読有
- (3) Tokita, M.; Sugimoto, A.; Takahashi, C.; Yoshihara, S.; van de Watering, R.; Kang, S. Extended Chain Lamella Formation Characteristics of Main-Chain Smectic Liquid Crystalline Copolyesters Comprising Different Length Units. *Macromolecules* **2016**, *49* (7), 2718–2723. 査読有
- (4) Abe, K.; Koga, M.; Wakabayashi, T.; Kang, S.; Sakajiri, K.; Watanabe, J.; Tokita, M. Thermally Reversible Distortion Observed for Triblock Copolymers Comprising Main-Chain Liquid Crystal Polyesters Attached to Photo-Cross-Linked Cinnamate Segments at Both Ends. *Macromolecules* **2015**, *48* (22), 8354–8360. 査読有
- (5) Harada, Y.; Sakajiri, K.; Kuwahara, H.; Kang, S.; Watanabe, J.; Tokita, M. Cholesteric Films Exhibiting Expanded or Split Reflection Bands Prepared by Atmospheric Photopolymerisation of Diacrylic Nematic Monomer Doped with a Photoresponsive Chiral Dopant. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3790–3795. 査読有
- (6) Iwata, N.; Sato, O.; Ohno, K.; Sakajiri, K.; Kang, S.; Tokita, M. Transparent and High Permittivity Films of Poly(methyl Methacrylate)-Grafted 7 Nm Barium Titanate Particles Prepared by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Polymer* **2015**, *81*, 23–28. 査読有
- (7) Koshimizu, N.; Aizawa, Y.; Sakajiri, K.; Shikinaka, K.; Shigehara, K.; Kang, S.; Tokita, M. Thermotropic Behavior of Syndiotactic Polymethylenes with ω -[4-(Trans-4-Pentylcyclohexyl)phenoxy]alkyloxycarbonyl Side Chains. *Macromolecules* **2015**, *48* (11), 3653–3661. 査読有
- (8) Sato, O.; Iwata, N.; Kasai, T.; Tsujii, Y.; Kang, S.; Watanabe, J.; Tokita, M. Nematic Liquid Crystal Anchoring Strengths of High Density Polymer Brush Surfaces. *Liq. Cryst.* **2015**, *42* (2), 181–188. 査読有
- (9) Yoshida, T.; Sugimoto, A.; Ikoma, A.; Matsuoka, T.; Kang, S.; Sakajiri, K.; Watanabe, J.; Tokita, M. Odd-even Effect on Viscoelastic Properties of Twin-Dimer Nematic Liquid Crystals. *Liq. Cryst.* **2015**, *42* (4), 463–472. 査読有
- (10) Azuma, K.; Sakajiri, K.; Matsumoto, H.; Kang, S.; Watanabe, J.; Tokita, M. Facile Fabrication of Transparent and Conductive Nanowire Networks by Wet Chemical Etching with an Electrospun Nanofiber Mask Template. *Mater. Lett.* **2014**, *115*, 187–189. 査読有
- (11) Koga, M.; Abe, K.; Sato, K.; Koki, J.; Kang, S.; Sakajiri, K.; Watanabe, J.; Tokita, M. Self-Assembly of Flexible–Semiflexible–Flexible Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2014**, *47* (13), 4438–4444. 査読有
- (12) Takahashi, C.; Yoshihara, S.; Kang, S.; Sakajiri, K.; Watanabe, J.; Tokita, M. Decrease in the Isotropization Temperature and Enthalpy of Main-Chain Polymer Smectic Liquid Crystals as a Result of the Inclusion of Chain Ends. *Polymer* **2014**, *55* (10), 2609–2613. 査読有
- (13) Yoshihara, S.; Sakaguchi, M.; Matsumoto, K.; Tokita, M.; Watanabe, J. Influence of Molecular Orientation Direction on the in-Plane Thermal

Conductivity of Polymer/hexagonal Boron Nitride Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131 (3), 39768. 査読有

- (14) Yoshihara, S.; Tokita, M.; Ezaki, T.; Nakamura, M.; Sakaguchi, M.; Matsumoto, K.; Watanabe, J. Main-Chain Smectic Liquid Crystalline Polymer Exhibiting Unusually High Thermal Conductivity in an Isotropic Composite. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131 (6), 39896. 査読有

〔学会発表〕(計9件)

1. 戸木田雅利, 高分子スメクチック液晶の構造と熱伝導, 日本液晶学会フォーラム講演会(招待), 2016/6/16, 産業技術総合研究所(茨城県つくば市)
2. 戸木田雅利, ソフトマテリアルを用いた光機能フィルム, ニーズとシーズの会(招待), 2016/2/23, 東京理科大学(東京都新宿区)
3. 戸木田雅利, 安全・安心社会を実現する軽くて透明な高機能プラスチックフィルム, CERI 公開講座(招待), 2016/2/6, 東京工業大学(東京都目黒区)
4. 杉本篤希, 戸木田雅利, 主鎖型高分子スメクチック CA 液晶のせん断流動下でのc-ダイレクター配向転移. 第64回高分子討論会, 2015/9/15, 東北大学(宮城県仙台市)
5. 杉本篤希, 戸木田雅利, 主鎖型高分子スメクチック CA 液晶のせん断流動配向転移. 2015年日本液晶学会討論会, 2015/9/7, 東京工業大学すずかけ台キャンパス(横浜市)
6. 岩田直人, 佐藤治, 大野工司, 戸木田雅利, Transparent and high-dielectric polymer composite film consisting of densely polymer-grafted inorganic particles, Pacificchem2015(国際学会), 2015/12/15, ハワイ
7. 岩田直人, 佐藤治, 大野工司, 戸木田雅利, ナノ粒子に高密度にグラフトしたポリメチルメタクリレートのガラス転移, 平成26年度繊維学会年次大会, 2014/6/11, タワーホール船堀(東京都江戸川区)
8. 杉本厚樹, 吉田智哉, 姜 馨敏, 渡辺順次, 戸木田雅利, 剛直棒状誘起ポリシランの動的散乱, 平成26年度繊維学会年次大会, 2014/6/11, タワーホール船堀(東京都江戸川区)
9. 阿部宏平, 佐藤和徳, 姜 馨敏, 渡辺順次, 戸木田雅利, 側鎖型/主鎖型/側鎖型液晶性ABA三元ブロック共重合体のミクロ相分離構造と界面の液晶アンカリング効果, 2014/6/11, 平成26年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀(東京都江戸川区)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/tokita/external/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

戸木田 雅利 (TOKITA, Masatoshi)
東京工業大学・物質理工学院・准教授
研究者番号: 30301170

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

吉原 秀輔 (YOSHIHARA, Shusuke)

杉本 篤希 (Sugimoto, Atsuki)

高橋 千春 (TAKAHASHI, Chiharu)