

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02083

研究課題名（和文）異種高分子材料の界面熱抵抗に着目した革新的断熱材の開発

研究課題名（英文）Development of Innovative Thermal Insulator using Interfacial Resistance of Different Polymer Materials

研究代表者

齊藤 卓志 (Saito, Takushi)

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：20302937

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,860,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、異種高分子材料の界面に発現すると考えられる熱抵抗を定量評価することを目指した。得られる知見は、革新的な断熱材の開発に役立つと考えられる。界面熱抵抗値を定量化するアプローチとして、多層構造体を試作し実験的に測定する手法と、分子動力学法によるシミュレーションで推定する手法を採用した。実験的に界面熱抵抗を求めることは困難であったが、非平衡分子動力学法の計算結果からは、採用したPS/PMMA系において $1.1 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>K/W程度の界面熱抵抗が生じると示された。また、界面熱抵抗は材料中の自由体積に影響されることが推測され、界面層厚さによっても熱抵抗の値が変化することが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マクロスケールにおける界面熱抵抗は、材料の表面粗さによる空気層の介在が原因とされるが、近年のマイクロ・ナノ領域における熱移動現象の研究進展により、例えばシリコン等の結晶性材料と非晶質な高分子材料の界面において熱振動伝播の散乱が生じ、熱抵抗が発現することが報告されている。金属材料や高分子材料、あるいはセラミックス材料の組み合わせにおける界面熱抵抗の議論はこれまでもあったが、モノマー種の違いによる高分子材料同士の界面熱抵抗に関する議論は本研究が初めてである。また、本研究により得られた知見は、新しいアプローチでの高分子系断熱材の開発につながる可能性があり、熱の有効利用に役立てられると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The objective of this research project is to quantitatively evaluate the thermal resistance that is expected to occur at the interface of dissimilar polymer materials. The knowledge obtained will provide guidelines for the development of innovative thermal insulation materials. Two approaches were employed to quantify the interfacial thermal resistance: experimental measurement using a fabricated multilayer structure and numerical estimation by molecular dynamics simulation. Although it was difficult to determine the interfacial thermal resistance experimentally, non-equilibrium molecular dynamics simulation showed that an interfacial thermal resistance of about  $1.1 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>K/W occurred in the polystyrene/polymethyl methacrylate system used. In addition, the interfacial thermal resistance was estimated to be affected by the free volume in the material, and the value of the thermal resistance was shown to vary with the thickness of the interfacial layer.

研究分野：伝熱工学

キーワード：界面熱抵抗 高分子材料 分子動力学シミュレーション 界面層厚さ

### 1. 研究開始当初の背景

環境省によれば、我が国の2020年度(令和2年度)の温室効果ガス排出量は11億5,000万トン(二酸化炭素換算)で、前年度比で5.1%の減少となっている。これは新型コロナウイルス感染症の感染拡大による製造業の生産量減少、旅客及び貨物輸送量の減少等が原因である。一方、2021年4月に日本政府は2030年度の温室効果ガス削減目標を2013年度比で46%削減に引き上げており、2050年温室効果ガス実質ゼロを目指す取組みは今後も加速すると考えられる。また、エネルギー供給過程で一次エネルギーの約6割が有効利用されずに排熱(未利用熱)となっている現状から、熱の3R(Reduce, Reuse, Recycle)に対する要求は依然として高い。中でも、熱エネルギーの無駄(散逸)を減らすという根本に立ち返れば、工業的に導入が容易な手法による断熱技術の革新は大きな意味を持つと考えられる。

一般に高分子材料は低熱伝導性材料として認識されており、高分子材料をベースとした発泡材は、使用量の多い中低温用途の断熱材として用いられている(図1)。しかし、発泡構造は脆弱であり経年劣化も大きいといった課題が存在する。さて、高分子材料中の伝熱は、主として高分子主鎖に沿った熱振動伝播によるため、互いに非相溶性の界面では分子の相互貫入が阻害され、結果として相対的に分子間の平均距離が拡大するため熱抵抗が発現する可能性がある。

そこで本研究では、異種高分子材料の界面における熱抵抗の利用という全く新しいアプローチにより新規の高分子系断熱材の開発に結びつく知見を得ることを目的として、実験的解析ならびに計算機シミュレーションを実施することとした。

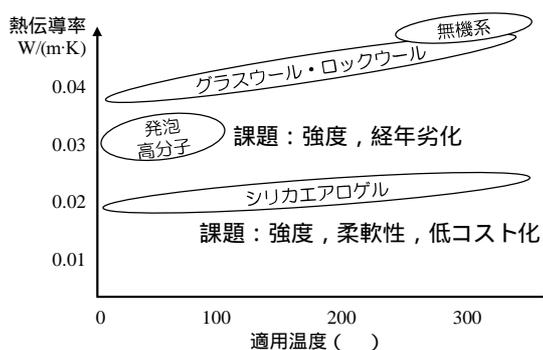


図1 様々な断熱材の特性について

### 2. 研究の目的

本研究では、異種高分子材料の界面における熱抵抗を定量的に評価することを第一の目標とした上で、界面の親和性制御により熱抵抗をコントロールする手法を探索するとともに、それを用いた革新的な断熱材の開発につながる指針を得ることを目指している。特に

- ・異種高分子材料の界面における熱抵抗の大きさはいくらか
  - ・分子レベルにおいて界面熱抵抗の大きさを支配する因子は何か
  - ・材料界面の親和性を変化させれば熱抵抗はコントロールできるか
- という「問い」の設定を行い、研究を遂行することとした。

### 3. 研究の方法

異種高分子材料の界面熱抵抗値の推定について、積層材料を作製し実験的に測定するアプローチと、分子動力学法によりシミュレーションで推定するアプローチの両方を採用した。

実験では互いに非相溶性ポリスチレン(PS)とポリメチルメタクリレート(PMMA)を用い、溶融プレス装置により2層積層材料を作成した。サンプルの直径は20mm、2層材料の厚さは0.2mm(各材料0.1mm)であった。試料の熱拡散率 $\alpha$ は、試料表面に角周波数 $\omega$ の周期的な温度入力を与えた場合に生じる、試料表面と裏面の間の温度波の位相差から算出した。試料厚さ $d$ を熱拡散長よりも大きく設定することにより、試料表面と裏面の温度変化の位相差 $\Delta\theta$ について次式が得られる。

$$\Delta\theta = -\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \cdot d - \frac{\pi}{4} \quad (1)$$

測定には、熱拡散率測定装置(M3 type2、ai-Phase製)を使用した。個々の試料や測定点によるばらつきを考慮して、測定対象試料を3点準備した上で、同一試料の異なる三か所を測定する、という手順を5回繰り返した。また、界面熱抵抗の算出のために、2層構造試料を模擬した非定常熱伝導解析を実行した。つまり、試料全体の見かけの熱拡散率を異なる界面熱抵抗値について算出し、実験結果との比較を通して界面の熱抵抗値の逆推定を行った。

MDシミュレーションでは、分子量3,000、6,000、9,000のポリスチレン(PS)とポリメチルメタクリレート(PMMA)をJ-OCTA(JSOL製)に設定し、逆非平衡分子動力学(RNEMD)法により界面熱抵抗を推定した。計算コスト削減のため、粗視化モデルを採用し、各材料の分子内ポテンシャルと原子間ポテンシャルを定義した。温度制御法と圧力制御法はNose-Hoover法とParrinello-Rahman法を採用し、周期境界条件を全ての境界に適用した。また、計算は材料のガラス転移温度を超えない範囲で実行した。RNEMD法により計算領域内で温度勾配を作成し、計算領域における材料の熱伝導率と界面熱抵抗を計算した。なお、各材料の熱伝導率 $k$ は、次の式で

算出した．

$$k = -\frac{1}{2} \left[ \frac{m_h v_h^2 - m_c v_c^2}{2} \right] / \left( 2At \left\langle \frac{\partial T}{\partial z} \right\rangle \right) \quad (2)$$

ただし， $m_h$ ， $m_c$ ， $v_h$ ， $v_c$ ， $A$ ， $t$ ， $T$ は，それぞれ高温粗視化分子と低温粗視化分子の質量と速度，計算領域の断面積，シミュレーションの合計時間，および温度である．

#### 4．研究成果

まず，互いに非相溶なポリスチレン（PS）とポリメチルメタクリレート（PMMA）の組み合わせについて，温度波法による熱拡散率測定装置により界面熱抵抗の測定を試みた結果を図2に示す．実験結果から，PS/PMMA界面の熱抵抗は  $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$  より小さいという知見が得られた．ただし，二層試料では微小な界面熱抵抗を精度よく検出することが難しかったため，精度向上のためには界面数を増やす必要があると考えられる．しかしながら，ハンドレイアップなどによる多層化は煩雑であり，多層マルチレイヤーダイを新たに作製することは今回の検討範囲ではかなわなかった．

そこで，逆非平衡分子動力学（RNEMD）法により界面熱抵抗の推定を行うことを試みた．事前検討として，分子量 3,000 の PS について RNEMD による熱抵抗推定の妥当性を検討するため，得られた熱伝導率の推定値に与える分子末端間距離に基づく適正な計算領域サイズを評価したところ，本研究で検討した分子量では最低でも  $60 \text{ \AA}$  が必要であることを確認した．その上で，RNEMD の実施における時間刻み，対象領域内の緩和が進み安定した結果を得るために要する時間，界面熱抵抗を考慮する際に導入する層構造方向厚さの最低必要厚さとして，それぞれ 1 fs，3 ns，基準とする計算領域サイズの 5 倍となることを確認した．

続いて，PS と PMMA による仮想的なブレンド材料を作成し，PS の分率を 0.05 から 0.95 まで変化させた場合に得られたブレンド材料の熱伝導率を図3の上側に示す．グラフ中の点線は PS と PMMA の分率を考慮した調和平均を表しているが，基本的にブレンドの熱伝導率は調和平均を下回る結果となった．これは PS-PMMA 間で熱の伝播性能が低下したことを意味し，異種高分子材料の界面熱抵抗の存在を示唆している．また，得られた結果より算出された PS-PMMA 間の界面熱抵抗を図3の下側に示す．その値は最大で  $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$  オーダーとなることが示された．

さらに，PS と PMMA について相互拡散領域を強制的に厚く設定することが与える影響（材料間界面に対してナノインプリントなどの手法により凹凸構造を設けることに相当）についても検討を与えた．すなわち，PS と PMMA で構成される二層構造モデルにより界面熱抵抗の推定を行ったところ，図4に示されるとおり，界面層厚さの増加に伴い，界面熱抵抗値の増加および単位長さあたりの界面熱抵抗値の分散の減少が見られた．なお，検討した範囲での熱抵抗値の最大値は  $1.08 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$  となった．

以上を総括して，研究目的に対する回答

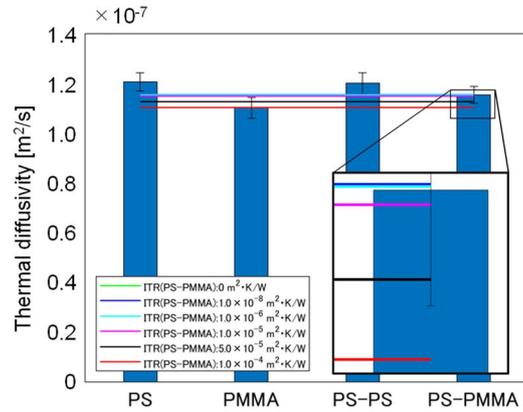


図2 多層試料の熱拡散率（実測）値と界面熱抵抗の推定

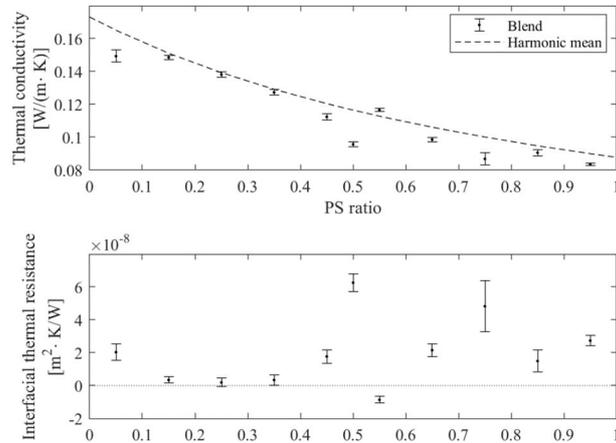


図3 PS 分率によるブレンド材料の熱伝導率変化（上）と推定される界面熱抵抗値（下）

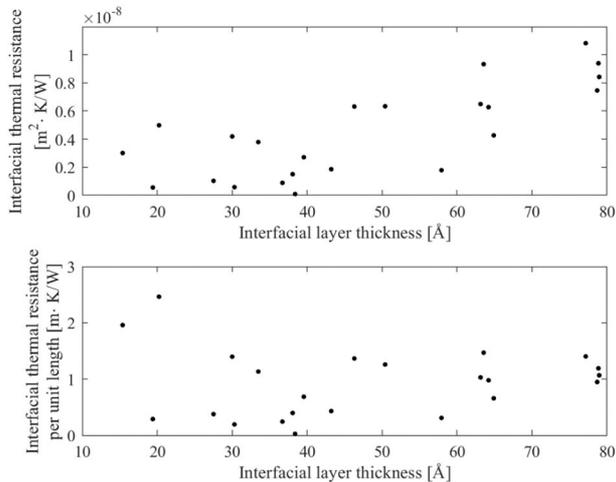


図4 界面層厚さの違いによる熱抵抗の変化（上）と単位厚さあたりの熱抵抗の変化（下）

を整理すると以下ようになる

- ・異種高分子材料の界面における熱抵抗の大きさはいくらか  
今回検討した PS/PMMA 系においては  $1.1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$  程度 .
- ・分子レベルにおいて界面熱抵抗の大きさを支配する因子は何か  
現時点では材料中の自由体積(高分子のモノマー構造に依存)が大きな役割を果たしている  
と解釈している .
- ・材料界面の親和性を変化させれば熱抵抗はコントロールできるか  
界面活性剤などの導入までには至らなかったものの、界面層厚さにより層全体の界面熱抵抗の値やその分散が変化したことから、界面活性材により積極的に親和性を変化させる影響は大きく表れると推定される .

以上

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Takuma Kawashima, Takushi Saito, Tatsuya Kawaguchi
2. 発表標題 Basic study of thermal conductivity estimation of polymer material by RNEMD
3. 学会等名 37th International Conference of the Polymer Processing Society (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Saito, T. Taguchi, R. Higuchi and T. Kawaguchi
2. 発表標題 Study on Thermal Resistance at the Interface of Different Polymer Materials
3. 学会等名 Polymer Engineering and Science International 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田口丈哲, 樋口陸斗, 川口達也, 齊藤卓志
2. 発表標題 異種高分子材料の界面における熱抵抗に関する研究
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第32回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川島拓真, 川口達也, 齊藤卓志
2. 発表標題 RNEMDを用いた異種高分子材料界面における伝熱特性の考察
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第30回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川島拓真, 川口達也, 齊藤卓志
2. 発表標題 逆非平衡分子動力学法による異種高分子材料界面近傍の熱抵抗分布解析
3. 学会等名 第60回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関