

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19003

研究課題名（和文）数珠玉構造デザインによる高熱伝導性透明樹脂の開拓

研究課題名（英文）Development of High Thermal Conductive polymers based on Beads-On-String-Shaped Design

研究代表者

中 建介（Naka, Kensuke）

京都工芸繊維大学・分子化学系・教授

研究者番号：70227718

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：既存の材料では達成不可能なトレードオフを解消した高熱伝導性透明樹脂を開拓することを目的としてアミノ基を2個有するかご型シルセスキオキサン（POSS）モノマーと種々のジイソシアナートとの重合により架橋部位の長さや極性を变化させたPOSS主鎖型ポリマーの合成を行いそれらの物性および特性評価を行った。その熱伝導率は0.25 W/m・K程度と必ずしも熱伝導性が向上するものではなかった。しかしながら、重合の進行に伴って、通常の低分子オイルゲル化剤と同程度の濃度でゲル化が進行することがわかったことや、一般的には高誘電材料であるポリウレアを低誘電率・低誘電正接化できることが示されるなどの成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

得られたフィルムの物性を評価したところ熱伝導率は高くても0.25 W/m・K程度と必ずしも熱伝導性が向上するものではなかった。しかしながら、フィルムの比誘電率および誘電正接の測定を行った結果、高分子の構造によっては比誘電率が3以下・誘電正接が0.01以下となるものがあり、一般的には高誘電材料であるポリウレアを低誘電率・低誘電正接化できることに成功した。このような特性は剛直で高い疎水性ブロックであるDDSQと水素結合性官能基を含む架橋部位が数珠玉のように連なった構造に由来することを示す結果であり、既存の材料では達成不可能なトレードオフを解消した材料設計指針に寄与するものである。

研究成果の概要（英文）：POSS main-chain polymers with varying lengths and polarities of cross-linking sites were prepared by polymerization of cage silsesquioxane (POSS) monomers having two amino groups with various diisocyanates to develop a transparent resin with high thermal conductivity. The thermal conductivity of the polymers was about 0.25 W/m-K, which was not necessarily an improvement in thermal conductivity. However, it was found that the gelation progressed with the progress of polymerization at the similar concentration as those of ordinary low-molecular-weight oil gelating agents. In addition, the combination of the POSS units and urea groups successfully provided unique polymeric materials with low dielectric constants and low dissipation factors.

研究分野：高分子合成

キーワード：かご型シルセスキオキサン ポリウレア ポリイミド 低誘電率

1. 研究開始当初の背景

既存の高輝度照明には水銀灯等の発光効率の低い高輝度放電ランプが使われ省エネルギー化が急務である。そこで、超高輝度 LED が代替照明機器として大きく期待されている。発光部が高温となる超高輝度 LED を実用化するために、耐熱性に加えて透明性と高熱伝導性という相反的性質を有する封止剤が求められている (図 1)。しかし、このような特性の両立は既存の材料では達成不可能である。しかし、封止材に用いられる従来樹脂はその熱伝導率が $0.1 \sim 0.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と低く、一般的に放熱材と呼ばれる $0.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上の熱伝導率を有する封止剤は未だ実用化されていない。

従来の高熱伝導樹脂はビフェニル基のような自己配列しやすいメソゲン骨格を分子内に取り入れることで達成できる (図 1)。しかし、樹脂中に結晶構造を形成させるため、透明性は付与できない。非晶質高分子鎖間に比較的強い相互作用である水素結合を介することでフォノン熱伝導経路が形成されるが、通常は不均一な水素結合ネットワークドメイン構造となるため、均一性を向上させる構造デザインが困難である。さらに耐熱性や耐水性に課題がある。

研究実施者はかご型シルセスキオキサン (POSS) が注目され始めた 1998 年より現在に至るまで科学研究費などの支援により新規 POSS モノマーの開発と、高分子材料への展開について独自の観点で検討を行っている。特にアミノプロピル基を対角に二つ導入したビスアミノ POSS モノマーの合成に初めて成功し [1]、これを用いた重合により種々の主鎖型 POSS ポリマー合成の検討を行っている。これら研究の過程で、ビスアミノ POSS モノマーと 1,4-フェニレンジイソシアナートとの重合で得られる POSS 主鎖型ポリウレアが熱伝導率 $0.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上でありながら、可視光透過率が 80%以上、耐熱性 200°C 以上であることを見出した [2]。このような特性は剛直で嵩高い疎水性ブロックと水素結合性官能基を含む架橋部位が数珠玉のように連なった構造に由来して達成できたと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、剛直な無機クラスター骨格と柔軟な有機鎖で構成される有機無機ハイブリッド分子であるかご型シルセスキオキサン (POSS) ブロックと水素結合性有機ユニットが交互に結合した数珠玉構造デザインによる均一水素結合ネットワーク形成による効果的フォノン熱伝導経路を達成させるという従来にない概念によって、耐熱性、透明性および高熱伝導性に加えて柔軟性を共存させた既存の材料では達成不可能なトレードオフを解消した高熱伝導性透明樹脂を開拓する (図 2)。これにより無機材料なみの耐熱性や弾性ならびに有機材料なみの成形加工性、伸縮性の新素材の創製、さらに高い絶縁性や耐水性など、将来の社会実装に資する革新的素材創出を可能とする革新的材料設計戦略を実現する。

3. 研究の方法

これまでにビスアミノ POSS モノマーと 1,4-フェニレンジイソシアナートとの重合で得られる POSS 主鎖型ポリウレアが熱伝導率 $0.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上でありながら、可視光透過率が 80%以上、耐熱性 200°C 以上であることを見出している。この知見を基盤とし、POSS 骨格の構造、POSS 間距離お

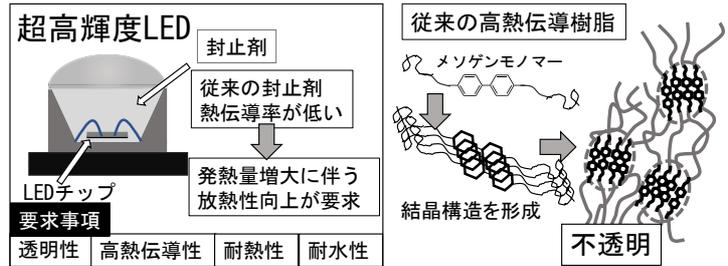


図 1 超高輝度 LED 封止剤の要求事項と従来の高熱伝導樹脂の例

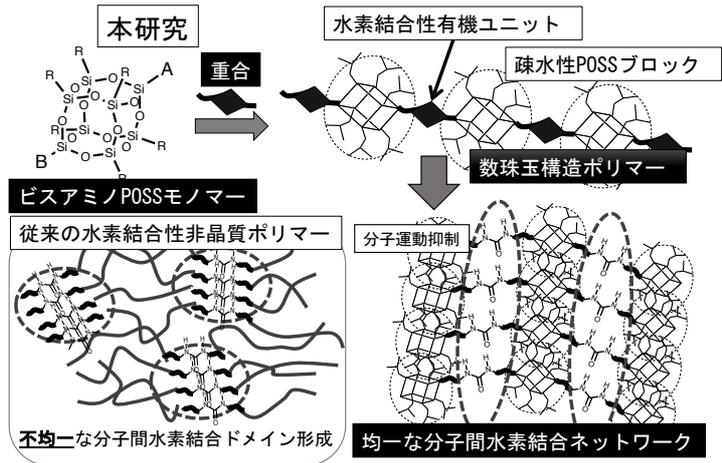


図 2 本研究の概要

よび構造を系統的に変化させたポリマーの合成を種々の溶媒を用いて行い、重合溶液をキャストしてフィルムを作製する。既存設備による測定から熱伝導率と UV-vis 分光光度計による可視光透過率評価を行う。

申請時当初で得られている POSS 主鎖型ポリウレアは脆性が高い。柔軟性を上げようとする効果的フォノン熱伝導経路を阻害する方向に動くと考えられる。そこで、得られたポリマーに対して粘弾性等の力学特性評価を行う。走査型プローブ顕微鏡、走査型透過電子顕微鏡を用いることでナノ構造と種々物性との関係性を評価する。これらと元素・分子レベルの構造評価と合わせて POSS 間架橋部位構造およびフィルム作製法と熱伝導率、可視光透過率、力学特性との関係を明らかにし、高熱伝導・高透明・高耐熱に加えてさらなる透明性の向上と柔軟性向上に向けた検討を行うことで、数珠玉構造デザインによる既存の材料では達成不可能なトレードオフを解消した革新的素材創出を可能とする革新的材料設計戦略を実現する。

4. 研究成果

1) POSS 主鎖型ポリウレアの合成と特性評価

ビスアミノ POSS モノマー (1) と種々のジイソシアネート (2a-f) を用いて、6 種類の POSS 主鎖型ポリウレア (3a-f) を合成した (図 3)。重合溶液をそれぞれ、テフロンシート上にキャストし、室温で 2 日間以上乾燥後、110°C で 5 時間バキュームオープンにより乾燥させ、自立膜を作製した。これらの自立膜は、全て POSS 由来の高い熱的安定性を示し、3c, 3d は可視領域において高い透明性を示した。

また、密度 (ρ)、比熱容量 (C_p)、および熱拡散係数 (α) を測定し、式 (1) より、自立膜 3a-f の熱伝導率の値 (λ) を求めた。その結果を表 1 に示す。これらより熱伝導率は 3b が最も高い値となったが、必ずしも熱伝導性が向上するものではなかった。そこで数珠玉構造デザインによる既存の材料では達成不可能な特性創出を主眼において研究を遂行した。

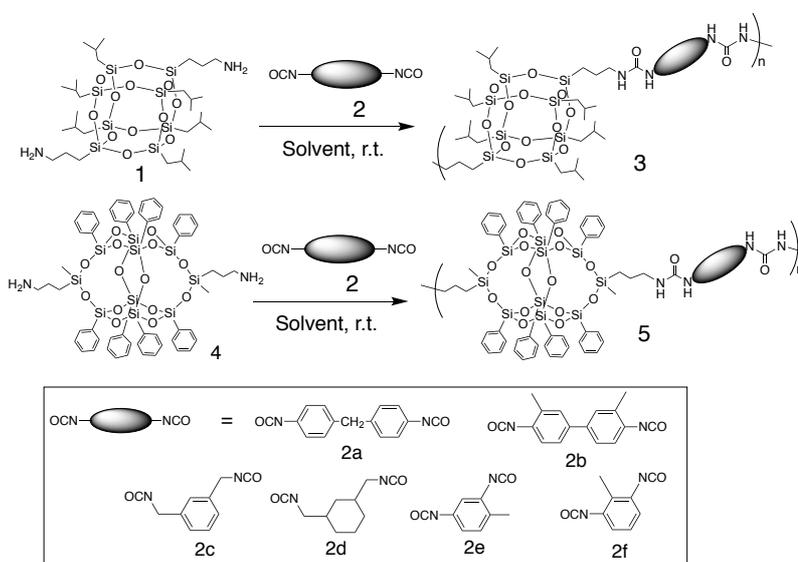


図 3 POSS 主鎖型ポリウレアの合成

自立膜 3a-f の熱伝導率の値 (λ) を求めた。その結果を表 1 に示す。これらより熱伝導率は 3b が最も高い値となったが、必ずしも熱伝導性が向上するものではなかった。そこで数珠玉構造デザインによる既存の材料では達成不可能な特性創出を主眼において研究を遂行した。

$$\lambda = \alpha \times \rho \times C_p \quad (1)$$

表 1. POSS 主鎖型ポリウレアフィルムの熱伝導率.

Sample	ρ (kg/cm ³)	C_p (J/(kg·K))	α (m ² /s)	λ (W/(m·K))
3a	(1.230 ± 0.002) × 10 ³	(1.49 ± 0.07) × 10 ³	(1.0 ± 0.1) × 10 ⁻⁷	0.18 ± 0.02
3b	(1.23 ± 0.01) × 10 ³	(1.58 ± 0.02) × 10 ³	(1.3 ± 0.2) × 10 ⁻⁷	0.25 ± 0.04
3c	(1.223 ± 0.003) × 10 ³	(1.48 ± 0.01) × 10 ³	(0.8 ± 0.3) × 10 ⁻⁷	0.14 ± 0.05
3d	(1.191 ± 0.003) × 10 ³	(1.60 ± 0.02) × 10 ³	(1.00 ± 0.06) × 10 ⁻⁷	0.19 ± 0.01
3e	(1.219 ± 0.002) × 10 ³	(1.44 ± 0.01) × 10 ³	(1.07 ± 0.03) × 10 ⁻⁷	0.188 ± 0.005
3f	(1.196 ± 0.005) × 10 ³	(1.53 ± 0.02) × 10 ³	(1.05 ± 0.02) × 10 ⁻⁷	0.192 ± 0.005

高濃度に POSS を主鎖に有する数珠球構造ポリマーでは分子鎖間の絡み合いが抑制され、機械的特性に優れたフィルムが得られにくい。ポリウレアはポリマー鎖間での強固な水素結合に起因して高弾性かつ柔軟な材料として知られている材料である。そこで、二官能性ダブルデッカー型シ

ルセスキオキサン (DDSQ) モノマー(4)と等モル量の 4,4'-ジシアナト-3,3'-ジメチルビフェイル(TODI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、またはヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)を THF 中、室温大気下で 2 時間反応させ、DDSQ 主鎖型ポリウレア (4-TODI、4-

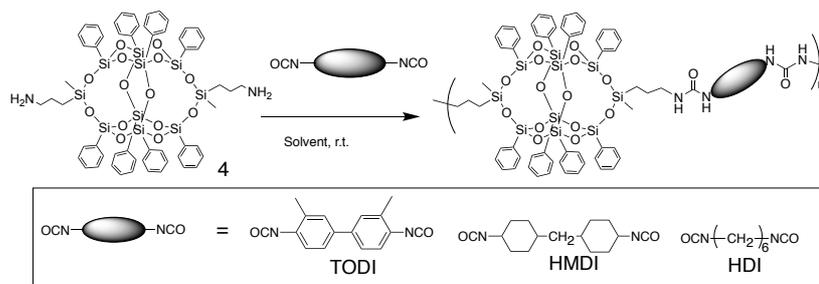


図 4 誘電率評価のための POSS 主鎖型ポリウレアの合成

HMDI、および 4-HDI) を合成した (図 4)。反応終了後の重合溶液をガラス基板の上にキャストすることで、光学的に透明な自立フィルムを得た。それらのフィルムは柔軟であり、いずれも THF、DMF、DMAc、NMP、DMSO などの汎用溶媒に可溶であることが分かった。得られたフィルムの FT-IR 測定の結果、 $1630\text{ cm}^{-1} \sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 付近に水素結合由来のピークが確認され、ポリマー鎖間で強固な水素結合をしていることが示唆された。次に、紫外可視分光光度計を用いたフィルム ($50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の膜厚) の光学特性評価により、 $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ の可視光領域で 95% 以上の透過率を示す高透明なフィルムであることが分かった。次に窒素下での熱重量損失 (TGA) 測定を行った結果、5% 重量減少温度 (T_{d5}) がいずれも $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の比較的高耐熱性であることが分かった (表 2)。また、動的機械測定 (DMA) を行った結果、それぞれのガラス転移点 (T_g) が $127\text{ }^\circ\text{C} \sim 211\text{ }^\circ\text{C}$ となり、用いるモノマーによってガラス転移点に差異が確認された。

さらに、誘電特性の評価を行うために、ポリマーフィルムの比誘電率 (ϵ_r) および誘電正接 ($\tan \delta$) の測定を行った。その結果、高分子の構造によっては比誘電率が 3 以下・誘電正接が 0.01 以下となるものがあり、DDSQ をポリマー中に導入することで一般的には高誘電材料であるポリウレアを低誘電率・低誘電正接化できることが示された (表 2)。特に、HMDI を用いたポリウレアは比誘電率および誘電正接が最も低い値を示した。圧力センサ法による水蒸気透過度 (J) の測定を行ったところ、代表的な芳香族ポリイミドやポリエチレンテレフタレートフィルムよりも高い水蒸気透過度を示し、これは溶解度係数 (S) よりも拡散係数 (D) が低誘電率化に寄与していることがわかった。これは DDSQ 骨格導入による自由体積の増加が起因していると示唆される。

表 2. POSS 主鎖型ポリウレアフィルムの熱および誘電特性

polymer	T_{d5} ($^\circ\text{C}$)	T_g^a ($^\circ\text{C}$)	ϵ_r	$\tan \delta$	J [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$]	$D \times 10^8$ [cm^2/s]	$S \times 10^2$ [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$]
4-TODI	320	211	3.24 ± 0.00	0.01060 ± 0.00002	150	1.12	1621
4-HMDI	330	178	2.85 ± 0.00	0.00717 ± 0.00001	148	1.50	1197
4-HDI	331	127	3.08 ± 0.00	0.00687 ± 0.00002	116	0.81	1741

^{a)} DMA より評価

2) POSS 主鎖型ポリイミドの合成と評価

二官能性 DDSQ モノマー(4)をジアミン成分としてピロメリット酸二無水物(PMDA)または 4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(6FDA)との重合によりポリアミック酸を合成し、ポリアミック酸溶液を乾燥後、減圧下で 2 時間加熱イミド化を行うことで対応する POSS 主鎖型ポリイミドフィルム (DDSQ/PMDA および DDSQ/6FDA) を得た (図 5)。これら主鎖型ポリイミドは、THF、クロロホルムなど汎用溶媒に可溶であった。示差走査熱量測定 (DSC) より、DDSQ/PMDA および DDSQ/6FDA はそれぞれ $135\text{ }^\circ\text{C}$ および $136\text{ }^\circ\text{C}$ にガラス転移点 (T_g) が確認され、比較的低温で軟化する熱可塑性ポリイミドであることがわかった (表 3)。

一方で、ビスアミノ POSS モノマー(1)と PMDA または 6FDA との重合により得られた主鎖型ポリイミド (T_g /PMDA および T_g /6FDA) はほとんどの汎用溶媒に不溶であり、分解温度までにガラス転移は認められなかった。フィルムの可視領域における透過度を評価したところ DDSQ/PMDA および DDSQ/6FDA の透過度は T_g /PMDA および T_g /6FDA より高い。TGA 測定により、DDSQ/PMDA および DDSQ/6FDA の 1% 重量減少温度 (T_{d1}) が $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上であり T_g /PMDA および T_g /6FDA よ

り高く、特に **DDSQ/6FDA** の分解温度が **DDSQ/PMDA** より高いことがわかった。一方で、**DDSQ/6FDA** の表面弾性率は著しく低いことがわかった。

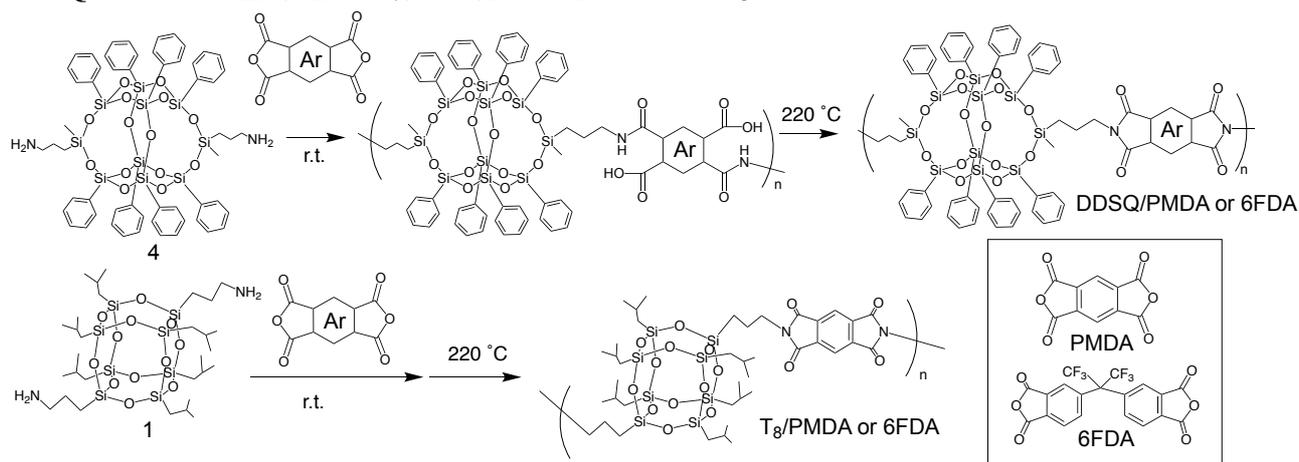


図5 POSS 主鎖型ポリイミドの合成

表3 POSS 主鎖型ポリイミドの熱および機械的特性

Polymer	T_{d1} (°C) ^a	T_{d5} (°C) ^a	T_g (°C) ^b	Density (d) (g/cm ³)	Elastic modulus (GPa)
DDSQ/PMDA	436 (409)	495 (497)	135	1.32 ± 0.00	3.2 ± 0.2
DDSQ/6FDA	460 (436)	486 (485)	136	1.39 ± 0.01	1.6 ± 0.1
T₈/PMDA	298	486	n.d.	1.24 ± 0.00	3.7 ± 0.2
T₈/6FDA	356	469	n.d.	1.12 ± 0.00	3.1 ± 0.1

a) 窒素下での TGA 測定. 括弧内は空気下での測定値. b) DSC 測定より.

3) 主鎖型 POSS ポリアゾメチンの合成と評価

二官能性 DDSQ モノマー (4) をジアミン成分として種々のジアルデヒドモノマー (6) との重合を室温で行うことで主鎖型 POSS ポリアゾメチン (7) を合成した (図6)。7 の THF 溶液をガラス基板にキャストすることで、いずれも光学的に透明な自立フィルムを得た。短いリンカー部位を有する **7a** と **7b** からなるフィルム

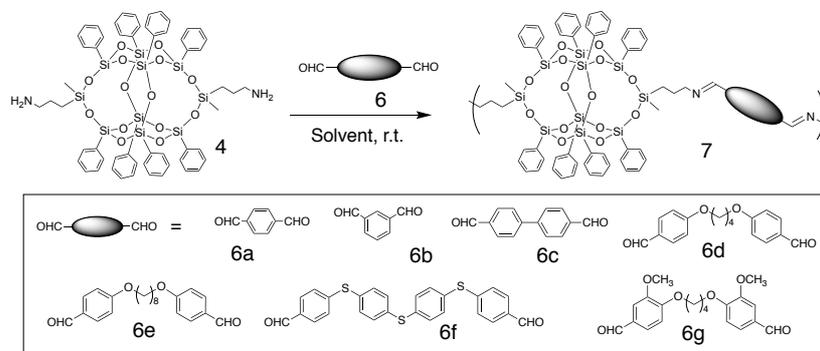


図6 主鎖型 POSS ポリアゾメチンの合成

は脆いことがわかった。DSC 測定より、6 の構造に依存して 72°C~112°C に確認された。DMA 測定による貯蔵弾性率 E' は **7c** が 0.59 GPa と最も低い値を示した。これは高剛性 DDSQ ユニットと剛直なビフェニルリンカーとの組み合わせによって高分子鎖の絡み合いが抑制され、低密度化したためであると考えられる。一方で **7c** は最も高い T_g を示した。長い柔軟なリンカーを有する **7e** が最も高い貯蔵弾性率 E' を与えることがわかった。このような特性は剛直で高剛性疎水性ブロックである DDSQ と架橋部位が数珠玉のように連なった構造に由来することを示す結果である。

参考文献

- [1] T. Maegawa, Y. Irie, H. Fueno, K. Tanaka, K. Naka, *Chem. Lett.* **43**, 1532 (2014).
 [2] M. Hashimoto, H. Imoto, K. Matsukawa, K. Naka, *Macromolecules* **53**, 2874 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kamitani Tasuku, Imoto Hiroaki, Naka Kensuke	4. 巻 13
2. 論文標題 Soluble and processable thermoplastic hybrid polyimides containing POSS in main chains	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5145 ~ 5151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2PY00980C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirosawa Yuta, Kamitani Tasuku, Imoto Hiroaki, Naka Kensuke	4. 巻 -
2. 論文標題 Thermal and mechanical behaviors of beads-on-string-shaped poly(azomethine)s based on their linker structures	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-023-00778-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Kensuke Naka
2. 発表標題 Beads-on-string-shaped polyureas based on cage silsesquioxanes
3. 学会等名 The Pacifichem 2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 五十嵐天人, 井本裕顕, 中建介
2. 発表標題 かご型シルセスキオキサン骨格の対称性により制御されるポリアクリレートの物性
3. 学会等名 第7回材料WEEK_ワークショップ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 五十嵐天人・井本裕顕・中建介
2. 発表標題 かご型シルセスキオキサン骨格の対称性制御によるポリアクリレートの物性評価
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神谷 奨・井本 裕顕・中 建介
2. 発表標題 T8あるいはDDSQを主鎖に有するポリマー材料の合成と構造 - 物性相関
3. 学会等名 第40回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神谷 奨・井本 裕顕・中 建介
2. 発表標題 ダブルデッカー型シルセスキオキサン (DDSQ) を主鎖に有するポリウレアの合成と新規物性開拓
3. 学会等名 第41回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中 建介
2. 発表標題 かご型シルセスキオキサンを基盤とした高分子材料設計
3. 学会等名 2022年度印刷・情報・電子用材料研究会講座（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 廣澤 佑汰・神谷 奨・井本 裕顕・中 建介
2. 発表標題 ダブルデッカ 型シルセスキオキサンを主鎖に組み込んだ数珠型ポリアゾメチンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
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