

グローバル時代の開発・生産を応援する

特集 超個性派材料 2020



挑戦者

菊池 昇

豊田中央研究所 代表取締役所長



ニュースの深層

4脚バク宙ロボで中国企業が
ボストン・ダイナミクスに挑戦

#5

超伝熱



シマウマの縞は配向している

ゴムなのに熱伝導性が高い 2種の炭素で通り道を造り込む

団体名：産業技術総合研究所

原材料：ポリロタキサン、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ

合成ゴムや熱可塑性エラストマーの「良く伸び縮みする」という特性（ゴム特性）は、熱伝導性や磁性の高さといった機能性とは一般的にトレードオフの関係にある。ゴム特性を持つポリマー（以下、ゴム材料）に機能性を持たせるため無機材料の混ぜ物（フィラー）を加えた複合材料では、混ぜ物同士が凝集しやすく、ゴムの特性を損ねてしまうからだ。

産業技術総合研究所が開発したゴム複合材料は、母材（ゴム材料）とフィラーの双方に工夫を凝らし、ゴム特性を損なわずに金属並みの高い熱伝導性を持たせた（図1）。発熱する部品を実装するフレキシブル基板のペースプレートなどへの利用を見込める。しかも開発した技術は、熱伝導性以外にも磁性、誘電性などの機能性向上にも役立つとみられる。

2種のカーボンを併用

熱を伝えるために使ったフィラーはカーボンナノファイバー（CNF）と、カーボンナノチューブ（CNT）の2種の炭素材料。このうち、直径が約200nmと相対的に“太い”CNFを主な熱の回路として、ほぼ1方向に配列させた。CNTの間を直径10～30nmのCNTでつなぎ、熱伝導性を補った（図2）^{*1}。

ゴム特性を持つ母材としてはポリロタキサンを利用。ポリロタキサンは、ドーナツのような環状の分子（ α シクロデキストリン）を細長い鎖状の分子（ポリエチレングリコール）が貫通する

構造。環状分子が鎖状分子に沿って動き、伸張性と靱性を保持する^{*2}。

このポリロタキサン中で、CNFの凝集を防いで分散させ、しかもポリロタキサンとCNFの接続性を高める工夫を加えた。これにより、ポリロタキサンのゴム特性を低下させずに熱伝導率を大きく向上させた（図3）。

^{*1}

CNFの長さは10～100 μ m、CNTの長さは0.5～2 μ m。

^{*2}

ポリロタキサンは、内閣府の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「革新的構造材料」で多く研究された。市販品が入手可能になっている。

a 外観



b 物性のグラフ

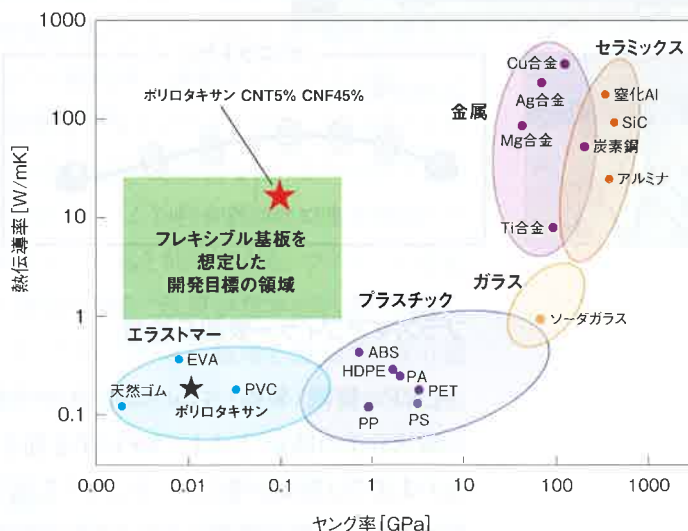


図1 柔軟に変形可能な一方で高い放熱性を確保

(a)は開発品の外観。繰り返し変形しても脆化しない。(b)は物性を示すグラフで、ヤング率はエラストマー並み、熱伝導率は金属並みに向上した。

（出所：産業技術総合研究所）

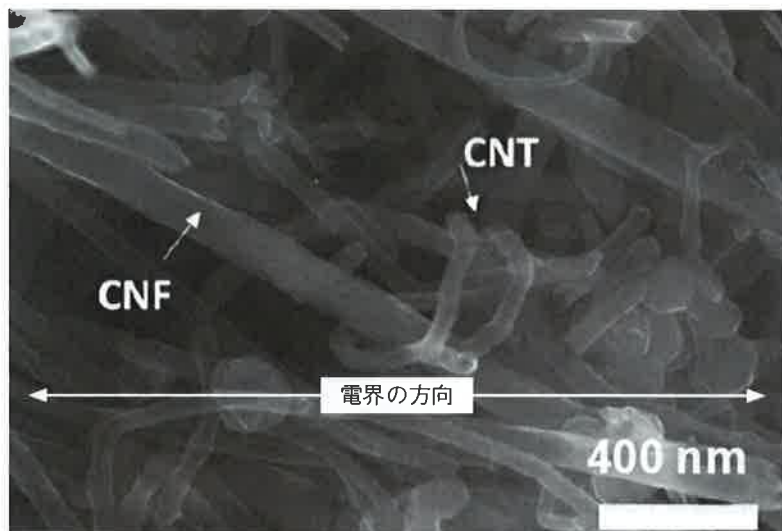


図2 熱の通り道を形成する2種の炭素材料

カーボンナノファイバー(CNF)を配向させて熱の主な通り道として、その間をカーボンナノチューブ(CNT)で連結した。
(出所：産業技術総合研究所)

カーボンナノファイバー(CNF) カーボンナノチューブ(CNT)

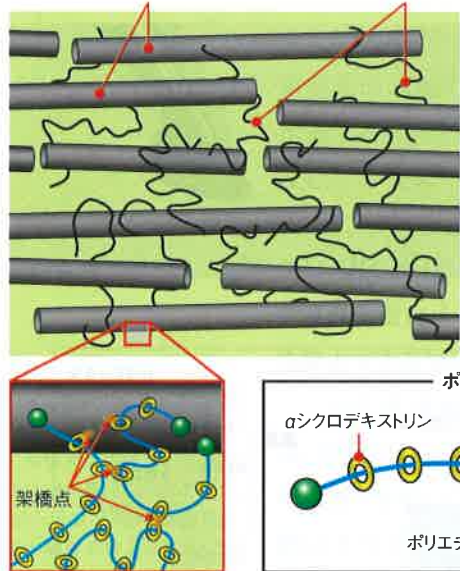
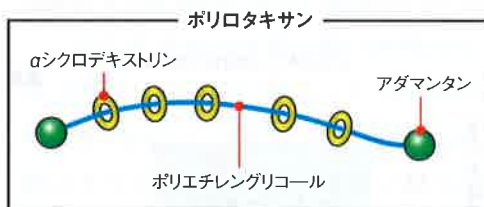


図3 ポリロタキサンで柔軟性を確保

カーボンナノファイバー(CNF)の表面をプラズマで改質し、ポリロタキサンに結び付ける。ポリロタキサンは分子中に“滑り機構”を持つため、柔軟に変形する。
(出所：産業技術総合研究所)



プラズマでフィラー表面を改質

CNFと接続(架橋)するのはポリロタキサンの環状分子の部分。しかしCNFに手を加えず、元のままでは架橋が難しい。そこで「先端アクアプロセス」と呼ぶ処理により、CNFの表面に官能基を付与する^{*3}。この官能基(水酸基が多い)にポリロタキサンの環状分子が結合する。

*3

主目的はCNFの改質だが、同時にCNTも改質されているとみられる。

先端アクアプロセスは、水に電解質(食塩)を加えた溶媒とフィラー(CNF、CNT)を混ぜてパルス状の高電圧をかけ、液中でプラズマを発生させる処理。フィラーが帯電すると、官能基で修飾しやすくなるという。同時に、帯電によりフィラー同士に反発力が働き、凝集をほぐす効果もある。

窒化ホウ素(BN)をフィラーとした実験では、先端アクアプロセスを施さない場合にはフィラーの凝集が見られたのに対して、施した場合にはCT(コンピューター断層撮影)装置で検出できるような凝集が無くなった(図4)¹⁾。「化学修飾剤により官能基を導入する方法もあるが、あとで修飾剤を除去するなど手の込んだ作業が必要になる。これに対してプラズマ処理は簡便」(産業技術総合研究所材料・化学領域研究戦略部先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ タフコンポジット材料プロセスチーム ラボチーム長の清水禎樹氏)。

このプロセスは、効率の点でも有利。「ガスを使う化学的な処理に比べてスループットが2桁向上する」(共同研究者である東京大学大学院新領域創成科学研究科教授の寺嶋和夫氏)という。

電界でCNFを整列

さらにもう1つ工夫がある。改質したCNF、CNTに架橋剤とポリロタキサンを加えてゲル化させる際に、電界をかけてCNFの向きを揃える処理だ。CNFは電界の向きに平行に並び、この方向に特に高い熱伝導性を得られるようになる。

電界中でCNFは1本ずつ静電分極を起こす。CNFの端部は、電界の正極側に近い方は

負、負極に近い方は正に帯電する*1。それぞれに電界から静電気力を受け、CNFには両端から引き伸ばされる方向の力が加わり、その回転モーメントによってCNFの向きが電界に平行になっていく。

この過程で、2本のCNFが直列に並んでいる場合は、互いの端部に引き合う力が生じて1本につながろうとする。分極のため一方が正、もう一方が負に帯電しているためだ。これは熱伝導率を向上させるのには都合がよい。

しかし2本のCNFが並列に隣り合っている場合は、同じように分極している端同士が反発して、互いに離れる。こうして、熱伝導の回路が多数形成されると同時に、回路同士は分散させられる。

このとき、細いCNTはCNFほど電界の影響を受けず、電界の向きにはあまり従わない。むしろ周囲のポリロタキサンによる熱運動の影響を大きく受ける。結果としてCNF同士を接続する役割を果たし、熱伝導率はCNTを加えた方が高くなる。

実験では、45質量%のCNF、5質量%のCNTを先端アクアプロセスによる改質後に加えたポリロタキサンの熱伝導率は、電界をかけない場合で約10W/mKだった。それでも金属並みの値だが、電界をかけたものは約14W/mKに向上した。ただし電界に直角な方向の熱伝導率は約6W/mKと半分程度になる。CNF、CNTを改質しない場合には、熱伝導率は約4W/mKにとどまった。

さまざまな無機フィラーへの応用に期待

CNF、CNTの量は合わせて50%とかなり多いように思えるが「普通なら90%入れても同じ

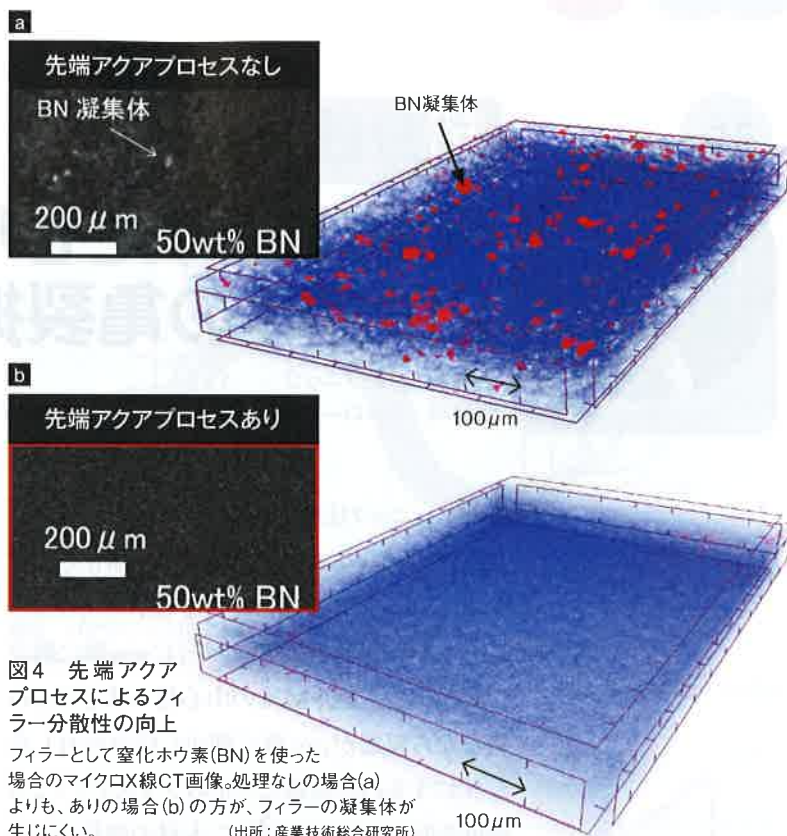


図4 先端アクアプロセスによるフィラー分散性の向上

フィラーとして窒化ホウ素(BN)を使った場合のマイクロ線CT画像。処理なしの場合(a)よりも、ありの場合(b)の方が、フィラーの凝集体が生じにくい。
(出所：産業技術総合研究所)

熱伝導率を得るのは難しい」(清水氏)という。CNF、CNTの量はゴム特性に悪影響を及ぼすため、なるべく量は抑える方が好ましい。50%でもこれらの改質がないとゴム特性は下がるというが、改質するとゴム特性を下げずに済み、場合によってはやや改善する。

無機材料のフィラーとしては、磁性を高める目的では酸化鉄、誘電性ではチタン酸バリウム、導電性ではナノサイズのカーボン粒子を利用できる。いずれも改質などにより分散性を向上できれば、ゴム特性を維持したまま機能性を発揮させられると期待できる。フィラーが安定した物質の場合、改質が化学的処理では難しくても、プラズマによる処理を使えば改質可能な場合があるという。

(木崎健太郎)

参考文献

- 1) 後藤 拓ほか、「プラズマ表面改質窒化ホウ素と環状高分子を用いた高熱伝導タフコンポジット開発：プラズマ表面改質がおよぼす効果」、『日本金属学会誌』、第82巻第10号、pp.403-407、2018年。

*4

交流電界であり、向きは変わらないが極性は時間とともに入れ替わる。