

## 論文の内容の要旨

論文題目 環動高分子とプラズマ改質無機粒子を用いた複合材料の研究  
(Study of composite materials of slide-ring polymer and plasma-surface-modified inorganic particles)

氏名 後藤 拓

### 序論

近年のフレキシブルデバイスの発展により、機能性（導電性、誘電性、熱伝導性等）と柔軟性を両立した材料が求められている。例えば、IC 機器の発展に伴う発熱量の増加により、需要が高まる熱層間材料やエレクトロニクス放熱保護膜においては、熱伝導性と柔軟性（低ヤング率）を両立させた材料が要求されている<sup>[1]</sup>。そのような材料を作製するためのアプローチとして、硬い高熱伝導性の無機物質（フィラー）と柔軟なエラストマー材料（ゴム材料）を複合化することで柔軟性と熱伝導性を両立させる研究が行われている。ゴムと熱伝導無機材料の複合材料において、高熱伝導率（ $>1 \text{ W / mK}$ ）を実現するためには熱伝導性の無機物を数十 wt.% 添加する必要があるが、多量の無機材料を添加すると、複合材料は強度の低下等の脆化をおこす。この脆化は熱伝導複合材料に限らず無機材料と有機材料の複合材料では共通の課題であり、従来の複合材料においては機能性と機械特性はトレードオフ関係にある。本研究においては上記トレードオフ関係を打破すべく、環動高分子のスライドリング効果を活用して無機材料を複合化し、機能性・柔軟性・靱性を両立させることを目的とした。

環動高分子の 1 種であるポリロタキサン(PR)は可動な環状分子を持つ高分子材料であり、PR 同士を環状分子(CD)を介して架橋させることによって、可動な架橋点を持つエラストマー (Slide-ring elastomer ;SR)となる。SR は応力印加時に架橋点が可動することにより、低ヤング率かつ高靱性を示す (スライドリング効果)<sup>[2]</sup>。本研究においては多量の機能性無機粒子を、スライドリング効果を損なわずに SR と複合化させることで機能性・柔軟性・靱性を併せ持つ高濃度機能性無機粒子/環動高分子複合材料を実現する。無機粒子を高濃度含有した環動高分子中でスライドリング効果を実現するために a)無機材料を均一に分散させ、b)環状分子を無機材料と結合させることによって、応力印加時に架橋点が移動しスライドリング効果を示すと考え、a, b)を実現するために水中プラズマによる無機粒子改質を用いた。水溶液中で発生させる水中プラズマは、従来の気体中で発生させるプラズマと比較して、高密度な液体由来のプラズマ活性種が生成されることから、フィラー表面に溶液由来の官能基(-OH、-COOH、-NH<sub>2</sub>など)、電荷を高効率に付与できる<sup>[3]</sup>。本研究においては水中プラズマによるフィラー改質を通じ表面電荷・官能基による SR 中での無機粒子均一分散と官能基を介したフィラーと環状分子の結合を狙った (図 1)。

まず熱伝導と柔軟性を両立した材料を実現すべく、熱伝導用無機フィラーとして一般的に用いられる六方晶窒化ホウ素(BN)を用い①プラズマ表面改質窒化ホウ素と環動高分子を用いた高

熱伝導柔軟複合材料の創出を行った。また、異方性形状をもつ無機粒子をポリマー中で組織制御することで、機能的無機粒子間のマクロな構造に由来する更なる機能性の発現を狙った。具体的には、金属領域にいたる高熱伝導の発現のために、②一方向電界配向されたプラズマ表面改質マルチスケール多層カーボンナノチューブと環動高分子を用いた異方性高熱伝導コンポジットの創出を行った。

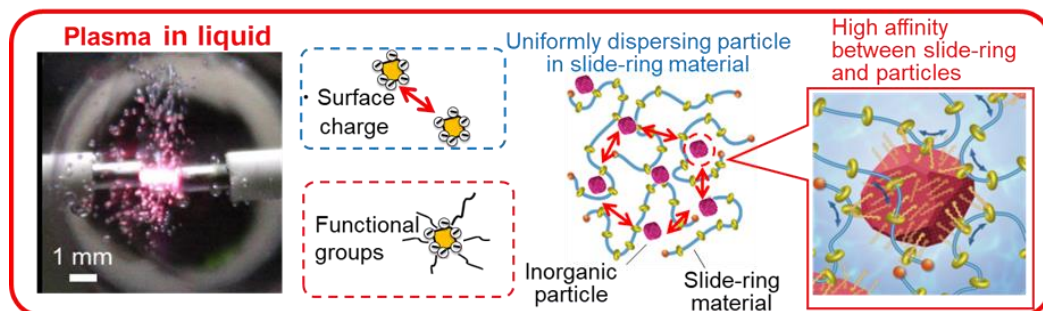


図1 本研究で提案する環動高分子とプラズマ表面改質無機粒子複合材料模式図

#### プラズマ表面改質窒化ホウ素と環動高分子を用いた高熱伝導柔軟複合材料の創出

BN/SR 複合材料は、ポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン (PCL-g-PR, SH2400P, Advanced Soft Materials) および六方晶構造を有する BN 粒子 (平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$ , Sigma-Aldrich, Ltd.) を用いて作製した。PCL-g-PR は、水酸化ポリ- $\epsilon$ -カプロラクトン修飾された  $\alpha$ -シクロデキストリンおよびポリエチレングリコール骨格鎖からなる PR である<sup>[2]</sup>。この PCL-g-PR ならびに架橋剤と未改質の BN 粒子もしくはプラズマ表面改質 BN を自転公転ミキサーを用いて混練させて、BN/SR 複合材料を作製した。図 2 にプラズマ表面改質 BN、未改質 BN を 50 wt.% 含有させた BN/SR 複合材料の X-CT 断層画像および断層画像から構築した 3 次元 X-CT 画像を示す。未改質 BN を用いた複合材料では、密度の不均一性や約  $10 \mu\text{m}$  程度の高密度領域が確認できる。これら密度の不均一性や高密度領域は BN/SR 間の相溶性の不良による SR 中での BN の凝集が原因だと考えられる。対して、プラズマ表面改質を行った BN を用いた BN/SR 複合材料においては、全体でほぼ均一な密度であった。また、一軸引張試験による機械特性評価の結果、どの BN 濃度においてもプラズマ表面改質によって破断強度ならば

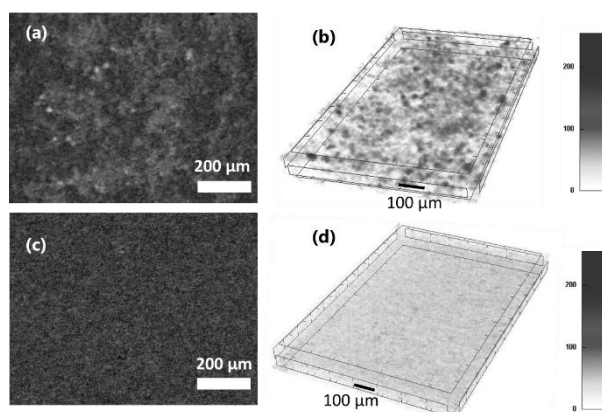


図2 50wt.% BN/SR  $\mu$ X-CT 画像。未改質 BN/SR の(a) 2次元 X-CT 画像(b) 3次元 X-CT 画像。ならびにプラズマ表面改質 BN/SR の(c) 2次元 X-CT 画像(b) 3次元 X-CT 画像。カラーバーは X 線散乱強度を意味し、散乱強度が高いほど高密度をしめす<sup>[4]</sup>。

た 3 次元 X-CT 画像を示す。未改質 BN を用いた複合材料では、密度の不均一性や約  $10 \mu\text{m}$  程度の高密度領域が確認できる。これら密度の不均一性や高密度領域は BN/SR 間の相溶性の不良による SR 中での BN の凝集が原因だと考えられる。対して、プラズマ表面改質を行った BN を用いた BN/SR 複合材料においては、全体でほぼ均一な密度であった。また、一軸引張試験による機械特性評価の結果、どの BN 濃度においてもプラズマ表面改質によって破断強度ならば

に破断伸長比の向上が見られ、靱性値はプラズマ表面改質により最大 4.9 倍程度向上した。注目すべき点として、未改質 BN を用いた場合には BN 濃度が 50wt.%以上の濃度で無垢の SR の靱性値を下回ったのに対し、プラズマ表面改質 BN においては 70wt.%程度まで無垢の SR の靱性値を下回らないといった結果が得られた。また従来エラストマー・無機粒子複合材料においては無機粒子濃度を上昇させ、熱伝導率が増加するにつれ強度が減少していく傾向があるが、プラズマ表面改質 BN/SR 複合材料においては BN を 70wt%まで含有させて熱伝達率を向上させても強度の低下を起こさないという従来のトレードオフ関係を越える特異な性質を示した。

また、固定架橋点を有したエラストマー (FC) を用いてプラズマ改質 BN/FC コンポジットを作製し、可動架橋点を有するプラズマ表面改質 BN/SR コンポジットとの力学特性の比較を行った。結果、プラズマ表面改質 BN/SR においてはスライドリング効果に由来すると考えられる BN/FC と比べ数倍程度高い靱性値や破断伸びを示し、この架橋構造による力学特性の差は BN 含有量が増加するにつれ顕著となった。これは、BN 周囲のエラストマー相の応力集中が可動架橋点により緩和されたものと理解できる。

### 一方向電界配向されたプラズマ表面改質マルチスケール多層カーボンナノチューブと環動高分子を用いた異方性高熱伝導コンポジットの創出

環動高分子とプラズマ表面改質熱伝導性無機粒子の複合材料において、さらなる熱伝導性を付与するために、無機粒子間の熱伝導パス構造を作ることによって熱伝導性を向上させた。図 3 に示すように長尺・長径の多層カーボンナノチューブ (カーボンナノファイバー, CNF, 幅 200 nm, 長さ 20-100  $\mu\text{m}$ ) を放熱方向に電界配向させることによって、熱伝導パスを設計した。さらに、短尺・短径のカーボンナノチューブ (CNT, 幅 20-30 nm, 長さ 0.5-2.0  $\mu\text{m}$ ) を少量添加することによって、CNF 間を CNT で繋ぐことによって熱伝導パスを形成し、金属領域にいたる 10 W/mK 以上の熱伝導率を有するプラズマ表面改質 CNF/CNT/SR 複合材料を作製することを狙った。

図 4 に 50wt.%CNF,50wt.%SR 複合材料 (CNF50 / SR 複合材料) および CNF45 / CNT5 / SR 複合材料の熱伝導率を示す。どの試料においても、電界に平行な方向がもっとも高い熱伝導率を示し、かつプラズマ表面改質による明確な熱伝導率の向上を示した。プラズマ表面改質により CNF が SR 中で均一に分散し、

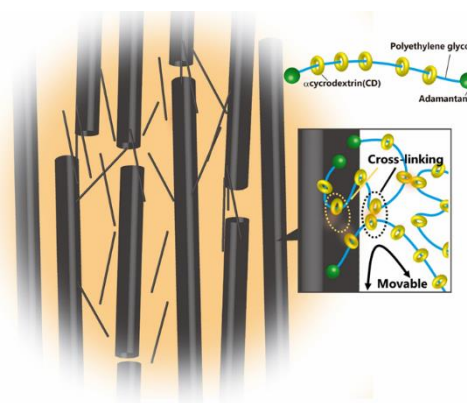


図 3 放熱方向に電界配向された CNF/CNT/SR 複合材料の概略図<sup>[5]</sup>

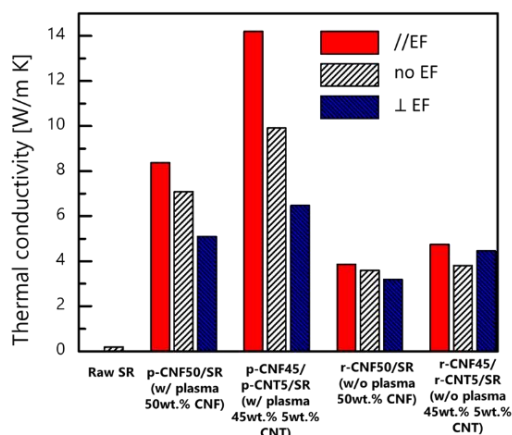


図 4 CNF50/SR ならびに CNF45/CNT5/SR 複合材料の熱伝導率<sup>[5]</sup>

多くの微細な熱経路を生成し、その結果、プラズマ表面改質 CNF50 / SR 複合材料は未改質 CNF50 / SR 複合体よりも高い熱伝導率を示すと考えられる。また、CNT を少量添加することにより、熱伝導率の明確な向上効果が認められ、最大、金属領域に至る 14.2 W/mK の熱伝導率が達成された。この相乗効果は、コンポジット内の配向された CNF 間で、ランダムに分布した CNT が熱伝導経路を形成することによるものだと考えている。

また、従来エラストマー・無機粒子複合材料の熱伝導率に対する引張強度と本研究で作製した複合材料の熱伝導率に対する引張強度をプロットする (図 5)。本研究で作製した複合材料は、従来では未開拓の領域であった、柔軟・高熱伝導かつ高強度な複合材料領域を開拓できていることが示された。

### 結論

本研究においてはエラストマー・無機粒子複合材料における機能性と機械特性のトレードオフ関係を打破することで、柔軟性と機能性、強靱性を併せ持つ材料の創出を目的とし、そのために環動高分子とプラズマ表面改質無機粒子を用いた新たな複合材料を作製・評価した。複合材料中の機能性無機粒子のプラズマ表面改質による環動高分子中での粒子分散性の向上、ならびに可動架橋点に由来すると考えられる靱性の向上により、高濃度に機能性無機粒子を含有させた複合材料の系においても高濃度に機能性無機粒子含有させた際の脆化の抑制が示唆された。加えて、異方性の無機粒子においてはプラズマ表面改質による分散性の向上により、熱伝導パスの設計が容易になり、熱伝導性の劇的な向上効果が示された。

以上、本研究では機能性と柔軟性、高靱性を併せ持つ新たな複合材料として環動高分子とプラズマ表面改質機能性無機粒子を用いた複合材料を創出した。

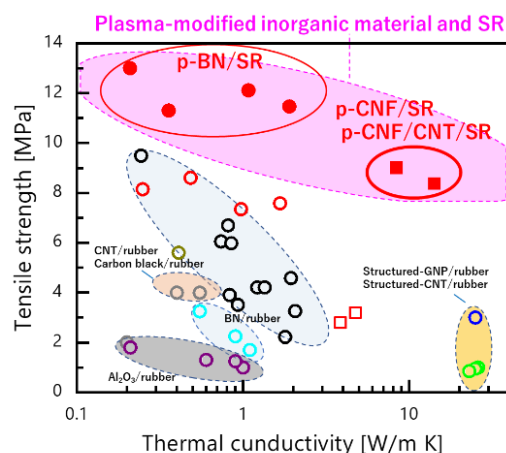


図5 従来エラストマー・無機粒子複合材料と本研究で作製した複合材料の熱伝導率に対する引張強度<sup>[4-12]</sup>

参考文献[1] M. F. Ashby, and Y. J. M. Brechet Act. Mater., 2003, 51, 5801-5821. [2] K. Minato, et. al. Polymer, 2017, 128, 386-391. [3] T. Shirafuji, et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 2013, 52, 125101-1-6.[4]後藤 拓 et. al, 日本金属学会誌, 2018 JAW201809. [5] T. Goto et. al, Composites Sci. Technol. in review [6] J. Gu, et. al, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2017, 92, 27-32.[7] H. Fang, et. al, Composites Sci. Technol. 2017, 152, 243-253.[8] K. Uetani et. al, Adv Mater. 2014, 26(33), 5857-5862.[9] J. Zhang et. al, Composites Sci. Technol. 2017, 149, 41-47.[10] S. Kemaloglu, et. al, Thermochimica Acta. 2010, 499(1-2), 40-47.[11] S. Araby, et. al, Polymer. 2013, 54(14), 3663-3670. [12] W. Zhou et. al, J Appl Polym Sci. 2007, 104(4), 2478-2483.