主鎖型液晶性ポリエステルおよびその複合材料の高熱伝導率発現機構

株式会社カネカ 先端材料開発研究所 吉原 秀輔

今日、自動車、情報端末、照明のような発熱の激しい電気・電子機器(図 1)の熱対策材料として、電気絶縁性で熱をよく伝導する材料が望まれている。樹脂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。一方で、一般に樹脂の熱伝導率は $0.2~W~m^{-1}~K^{-1}$ であり、セラミックス(酸化アルミニウムは $\lambda=30~W~m^{-1}~K^{-1}$)の熱伝導率より 2~ 桁も低い。そこで、樹脂に高熱伝導率のセラミックス粉末(フィラー)を高充填した有機・無機複合材料の研究が盛んに行われている。



図1. 熱対策材料 が 多 用 さ れ る スマートフォン

図 2 は樹脂(熱伝導率 λ_m)に真球状のフィラー(熱伝導率 λ_f)を配合した複合材料の熱伝導率の理論値である(Bruggeman の理論)。例えば 2 W m^{-1}

 K^{-1} の複合材料を得る場合、 $0.2~W~m^{-1}~K^{-1}$ の樹脂を使用するとフィラーの熱伝導率が $30~W~m^{-1}~K^{-1}$ でも $170~W~m^{-1}~K^{-1}$ でも、50~vol%以上のフィラーを配合しなければならない(曲線①、②)。このような高配合率では樹脂の長所である成形性や絶縁信頼性が大きく低下する。ところが樹脂の熱伝導率を $1~W~m^{-1}~K^{-1}$ にすると(曲線③)、フィラーの必要量は 23~vol%になる。このように低フィラー化と高熱伝導化を両立するには、ベース樹脂の高熱伝導化が有効な方法であることがわかる。このような事実はよく知られていたが、技術の開発例はほとんどなかった。

一般の樹脂も分子鎖を配向すれば、配向方向に熱をよく伝える。ポリエチレンを高配向したナノファイバーは配向方向に $104~W~m^{-1}~K^{-1}$ もの高熱伝導率を示す。そこで我々は「分子鎖が自発的に配向する主鎖型液晶性高分子なら」と考え、さらに「工業的に安価に製造可能な高分子」を探索した結果、図 3 に示すポリエステル(PB-10)が高熱伝導性のベース樹脂として機能することを見出した。

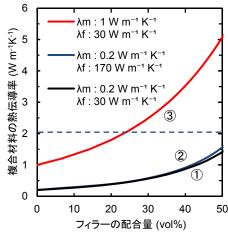


図 2. 複合材料の熱伝導率の理論値

図 3. 主鎖型液晶性ポリエステル PB-10

例えば、PB-10 を射出成形した板状成形体は、板の厚み方向に $1.2~W~m^{-1}~K^{-1}$ と一般の樹脂の 6 倍の熱伝導率を示した。これは板の厚み方向に分子鎖が配向したためであった。通常樹脂を溶融し流動させると、分子鎖は流動方向に配向する。これに対し、PB-10 は流動方向に対し垂直に配向する(図 4)。このような配向は、これまで磁場の利用など特殊な方法でしか達成しえなかったが、PB-10 なら一般的な加工法である射出成形にて容易に達成できる。この樹脂に燐片状のセラミックスを配合し成形した板状成形体は、分子鎖が配向した厚み方向のみならず、驚くべきことに面内方向にも高い熱伝導率を示すことがわかった。また丸み状のフィラーを配合すると、複合材料の熱伝導率は図 2 の理論曲線③上にプロットされ、等方的に $1~W~m^{-1}~K^{-1}$ のベース樹脂として機能しうることもわかった。

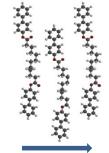


図 4. 流動方向 (矢 印)に対する PB·10 分子鎖の配向方向

講演当日は PB-10 の分子鎖がなぜ厚み方向に配向するのか、またなぜ複合材中で高熱伝導性のベース樹脂として機能するのか、そのメカニズムを説明させていただく。

最近では簡単な分子構造変更により原料をバイオマス由来としたバイオマスポリマーとして開発を進めている。バイオマスの利用および高機能性の両面から社会の困難を解決できる材料を開発し、世の中に貢献したい。

新規殺虫剤フルベンジアミドの開発

日本農薬株式会社 古谷 敬

フルベンジアミド(フェニックス®)は日本農薬(株)において創出された新規な殺虫剤であり、リアノジン受容体をターゲットとする初めての殺虫剤である。本剤はチョウ目害虫に対する幅広い殺虫スペクトラムを特徴としており、また、既存殺虫剤と交差しないことから抵抗性管理上からも有益な防除資材である。

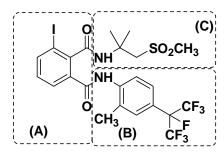
本剤の探索は、農薬として新規なベンゼンジカルボキサミド骨格の除草剤を目指した展開に始まる。その展開の中で、一部の化合物に低活性ながら殺虫活性が認められた。殺虫活性自体は弱かったものの、既存の農薬にない作用症状を示したことから、新規殺虫剤の有望骨格と判断し、周辺展開を開始した。

各部分構造の最適化の結果、最終的にヨードフタル酸(A)、ヘプタフルオロイソプロピルアニリン(B)、スルホニルアルキルアミン(C)といったこれまでの農薬に見られなかった特異的な3つの部分構造を持つフルベンジアミドを見出した。

フルベンジアミドはその特異な構造ゆえに多くの製造プロセス上の課題があった。なかでも、位置選択的なヨウ素化、およびパーフルオロイソプロピル化は大きな課題であったが、詳細な検討の結果、それぞれパラジウム触媒を用いたヨウ素化、およびラジカル反応によるパーフルオロイソプロピル化を用いることでフルベンジアミドの工業化に成功した。

フルベンジアミドは 2007 年の日本での上市をはじめとして、現在51カ国で登録され(2013 年5月現在)、多くの地域において使用されている。

本発表では、フルベンジアミド創出の経緯、合成法、構造活性相関、作用機構について紹介する。



フルベンジアミド (フェニックス®)

ラクトン環含有アクリルポリマーの開発と工業化

株式会社日本触媒 企画開発本部企画部 上田 賢一

本技術は、当社が独自開発した高純度の α -ヒドロキシメチルアクリレート(RHMA)とメタクリル酸メチル(MMA)との共重合体をリアクティブプロセッシング技術の適応により分子内環化反応させたラクトン環を含有する新規耐熱性アクリルポリマーの開発、並びに液晶表示材料等に利用可能な光学フィルム用途向けポリマーの工業的製造法に関するものである。

当社はアクリルポリマーの耐熱性を高める為の環構造の導入法として、RHMAとMMAとを共重合し、分子内エステル交換反応による主鎖にラクトン環を導入する工業的製造法を確立した。この RHMA は、反応基質としてアクリル酸エステルとホルムアルデヒドを用い、アミン触媒存在下で反応させる事により、一段階で合成する事ができる。我々は、触媒構造の設計と各種添加剤について検討し、特定構造のアミンと共に反応系を制御する事により、反応速度と選択率を向上させる反応条件を見出し、更に光学フィルムに適用可能な高純度 RHMA とするための高純度精製プロセスを開発し工業的製造方法として完成した。(Fig. 1)

この高純度 RHMA と MMA を共重合した後、引き続き分子内環化を特定の酸性触媒を用いる事で、連続的に処理する手法を見出し、重合から環化、脱溶媒までを一貫して行えるプロセスを開発した。(Fig. 2) 本プロセスは、上記環化技術に加え、光学フィルム用押出成形に関する課題を解決することにより達成した。それは、微小なポリマーゲルの発生や増粘を抑制する為の特殊な重合技術と、上記酸性環化触媒がフィルム製膜の際に過剰に反応する事を抑制する為の失活技術からなる。

本環化技術は、押出機を用いたリアクティブプロセッシング法であり、環化反応と過剰の酸性触媒の失活を連続的に一工程で達成する簡便な製造方法である。また光学用材料とする為、原料から重合~押出脱揮~造粒~梱包までを完全閉鎖系で行うプロセスとし、光学フィルムで不具合となる異物の混入などを根絶する為のポリマーフィルター技術も合わせて確立した。

本ポリマーは、アクリルポリマーと同等以上の光学特性を保持し、更に高い耐熱性、耐熱分解性、耐水性も有する為、温度や湿度による環境耐久性や表示性能の向上に伴う市場からの要請にも十分に応え得る光学フィルム用材料である。

$$H_{2}C = C \xrightarrow{CH_{2}O} H_{2}C = C \xrightarrow{CH_{2}OH} H_{2}C = C \xrightarrow{CH_{2}OCH_{3}} C \xrightarrow{CH_{2}OCH_{3}} C \xrightarrow{COOCH_{3}} C \xrightarrow{$$

膜工学における神戸大学先端膜工学センターの取り組み

神戸大学大学院工学研究科先端膜工学センター 教授・センター長 松山秀人

2025年には世界の人口の2/3が水不足に陥ると言われており、中近東はもとより、アメリカ、中国、オーストラリア等の広範な地域での水不足(高い水ストレス)が予測されている。水不足問題は、食糧問題・エネルギー問題と一体化して解決すべき世界的課題であり、現在最も早急に解決を迫られている環境問題の一つである。水不足を解決する手段としては、膜技術がその根幹をなすものと言え、膜を用いた水処理は現在多くの関心を集めている。

このような背景のもと、平成19年4月、工学研究科に「先端膜工学センタ

一」(略称:膜センター)を設置した。大学における膜工学に関する本格的なセンターとしては、日本初及び唯一の膜センターと言える。本膜センターの活動内容を図1に示した。膜工学専門教育の実施や、膜工学の研究支援を行うとともに、最新の学術情報をセンターに集約し、センターから日本や海外に向けて発信を

行っている。また、産業界の多様なニーズ に対応した産学連携の推進(現在53社と 連携)や、さらには国際研究機関との連携 推進(5つの海外の膜センターと学術協定 を締結)を推進している。

研究では特に、水処理のための革新膜や 革新的なプロセスの開発を行っている。膜 の性能低下(膜ファウリング)を低減させ る試みや、最近注目を集めている新規な正 浸透膜 (Forward Osmosis Membrane, FO 膜) の開発について検討を行っている。研究方 針を図2に示した。

2007年4月1日 設立 我が国初 & 唯一の 総合的膜工学拠点

国際交流

・海外膜センターとの交流 ・若手研究者の派遣

・右手研究者の派遣・国際共同研究の推進



産業界

・産学連携の推進 ・派遣型教育

・川カレント教育

・膜工学専門教育の企画と実施 ・膜工学研究支援、開発および指導助言

図1 膜センターの活動内容



図2 研究方針

またもう一つのターゲットは大気環境保全のためのCO₂分離膜の開発である。 我々は膜中にキャリヤーを組み込んだ促進輸送膜による高選択的CO₂分離について検討を加えている。