

PPS高熱伝導グレードの開発

四日市研究所 SP分野 機能性ポリマーグループ 植田 雅治

1. はじめに

ポリフェニレンスルフィド（PPS）樹脂は融点が280 の高結晶性ポリマーであり、高温環境での長期使用に耐える（UL温度インデックスは200～240 ）卓越した耐熱性と剛性を有する熱可塑性エンジニアリングプラスチックである。

PPS樹脂の工業生産は、1973年にアメリカのPhillips Petroleum 社により開始された。国内においては1986年に、当社がはじめてPPSレジン生産を開始した。その後、各社も相次いで生産を行うようになり、製造技術の進歩から、PPS自体の改良が進んだ。その結果、現在は架橋型、半架橋型、直鎖型の3種類のPPSレジンが、それぞれの特徴を活かして幅広い用途で使用されている。

PPS樹脂は耐熱性、フッ素樹脂に匹敵する耐薬品性、難燃剤を必要としない自己難燃性、さらに使用環境において安定な寸法特性や機械特性など、金属代替材料として必要な多くの優れた特性を有している。特に、熱可塑性ポリマーであるPPS樹脂は、射出成形という非常に生産性に優れた加工技術を利用できるため、金属材料、セラミック材料及び熱硬化性樹脂の代替材料として需要を着実に伸ばしている¹⁾。

近年、より高機能・高性能化したノートパソコンなどのように、エレクトロニクス機器は、小型化・高集積化が大きく進み、電子機器の発熱対策が必要となってきた。そのため、軽量で成形加工性に優れた高分子材料を高熱伝導化するニーズはますます高まっている。

本稿では、高分子材料の高熱伝導化技術の現状、及び当社PPS樹脂“サスティール”の熱伝導性を向上させた開発材料について紹介する。

2. 高分子材料の熱伝導率

熱伝導とは、巨視的な物質の移動を伴わずに、熱が高温側から低温側へ移る現象であり、固体および対流のない流体内では熱伝導によって熱は伝わる。熱の伝播を担う主なキャリアーは、自由電子（電子伝導）、フォノン（格子振動）、フォトン（電磁波放射）

であり、これらの寄与が重なって物質全体の熱伝導度が決まる。従って、電気伝導度が高く、且つ単結晶により近いほど、熱伝導度の高い物質になる。

一方、高分子は、自由電子を持たない絶縁体であり、弱いファンデルワールス力で凝集した構造は、フォノン伝導を散乱する²⁾。そのため、一般的な高分子の熱伝導率は、0.1～0.3W/m・Kと、金属やセラミックに比べて非常に低く³⁾、内部に気泡を形成した発泡ポリウレタン（ウレタンフォーム）や発泡ポリスチレンなどが、建材や保冷材などの断熱用途に利用されている。

3. 複合材料の熱伝導性

高分子自身の高熱伝導化は上述の理由により困難であり、熱伝導性の高い無機フィラーとの複合化が、高分子材料の高熱伝導化には必要である。

フィラーを配合した複合材料の熱伝導率は、フィラーの熱伝導率や体積分率に大きく影響される。複合材



図1 各種材料の熱伝導率

料の熱伝導率に関しては、多くの研究者により理論モデルが提案されている。最も古典的なモデルは、1873年にMaxwellによって提示された⁴⁾。Maxwellの式は、高分子とフィラーの熱伝導率、およびフィラーの体積分率から複合材料の熱伝導率を導く。その後、フィラーの形状や相互作用を考慮して、Frick⁵⁾やHamilton⁶⁾らが、Maxwellの理論を拡張した。更に、フィラーの相互作用を考慮したBruggemanの式⁷⁾や、フィラーのアスペクト比と最大充填効率を考慮したNielsenの式⁸⁾が提案された。最近では、フィラーの界面効果やフィラーの配向状態まで考慮した研究がChoy⁹⁾やAgari¹⁰⁾によって行われ、フィラーを高充填配合した領域へのモデルの適合が試みられている。

4. 複合材料の高熱伝導化技術

〔1〕熱伝導性フィラーの選択

高熱伝導性フィラーとの複合化により、高分子材料の熱伝導性を高めるためには、配合するフィラーの選択が重要である。高熱伝導フィラーを選択する場合、複合材料の電気伝導性が、フィラーの選択基準のひとつとなる。導電性のフィラーとしては金属粉末、グラファイト、カーボンブラックなどが用いられ、絶縁性のフィラーとしては窒化アルミニウム、窒化ホウ素、アルミナなど焼結セラミックが用いられている(表1)。フィラーを選択する際には、熱伝導率以外に、使用環境における安定性や安全性などにも考慮する必要がある。

〔2〕熱伝導路の形成

複合材料の熱伝導率を効率的に高めるには、複合材

料の内部に熱の通り道となる熱伝導路を、形成することが有効である。理論的には、熱伝導性フィラーをパーコレーション濃度以上に配合することによって、熱伝導路を形成できる。しかし、フィラーの種類や粒子形状、更に混練方法などに起因して、パーコレーション濃度は5容量%から30容量%まで、様々な値を示すことが知られている。そのため、同様の複合材料であっても、分散状態の相違によって、熱伝導率が大きく変化することが報告されている¹⁴⁾。

粒子サイズが数 μm 以下の熱伝導性フィラーは、二次凝集により熱伝導路を形成して、複合材料の熱伝導率を高める¹⁵⁾。但し二次凝集するフィラーの配合は、複合材料の溶融粘度を高める傾向があるため、高充填化が困難になるという問題がある。

熱伝導路を形成する独創的な方法として、熱伝導性フィラーと少量の低融点金属との配合が提案されている¹⁶⁾。この方法では、射出成形時にシリンダー内で溶融した低融点合金が、金型内で樹脂と共に冷却固化して、フィラー間をつなぐ熱伝導ネットワークを形成して、複合材料の熱伝導性を高める。従って、安定した熱伝導ネットワークを形成するためには、射出成形時に緻密な条件制御が求められると推察される。

熱伝導性フィラーの粒子形状(球状、板状、繊維状など)は、フィラー同士の接触確率に影響し、接触確率が高まれば熱伝導路が形成され、複合材料の熱伝導率も増大する。繊維状フィラーのL/D(繊維長と直径の割合)に従って、複合材料の熱伝導率が増大すると報告されている¹⁷⁾。しかし、繊維状フィラーのL/Dの増加は、フィラーに配向性を与え、複合材料の特性に異方性が表れる。そのため、異方性を嫌う用途では材料設計に注意を要する。

表1 熱伝導性フィラーの熱伝導率及び体積抵抗率^{11), 12), 13)}

物質名	化学式	熱伝導率 (W/m·K)	体積抵抗率 ($\cdot\text{cm}$)	備考
黒鉛	C	~2400	1.3×10^{-3}	
銀	Ag	430	1.6×10^{-6}	
銅	Cu	400	1.6×10^{-6}	
金	Au	320	2.3×10^{-6}	
ケイ素	Si	160	4.0×10^{-6}	
炭化ケイ素	SiC	270	$> 10^{13}$	
ベリリウム	BeO	250	4.0×10^{14}	毒性
窒化アルミニウム	AlN	70~270	$> 10^{14}$	水と容易に反応
窒化ホウ素	BN	110	$> 10^{14}$	熱伝導率(a-axis)
窒化ケイ素	Si ₃ N ₄	30~80	$> 10^{14}$	
マグネシア	MgO	40	2.0×10^{14}	水と容易に反応
アルミナ	Al ₂ O ₃	20	$> 10^{14}$	

表2 PPS樹脂“サスティール”高熱伝導グレード

項目	試験方法	単位	良成形性	低異方性	高熱伝導性
			0701-039	0701-031	0701-035
比重	-		1.80	1.86	1.85
曲げ強度	ISO 1183	MPa	134	80	103
曲げ弾性率	ISO 178	GPa	40	26	32
パーフロー流動長 ¹⁾	東ソー法	mm	70	22	30
線膨張率 MD/TD ²⁾	ISO 11359-2	$\times 10^{-5}/K$	0.35 / 1.43	1.04 / 1.53	0.43 / 1.22
TD/MD比		-	4.1	1.5	2.8
熱伝導率 ³⁾	JIS R1611	w/m·K	17	15	23

注1) 金型形状; 1mm厚×10mm幅パーフロー金型
成形条件; シリンダー温度330, 金型温度130, 射出圧力177MPa

注2) TMA法; 昇温速度5 /min, 測定範囲; 30 ~ 80

成形体; 70mm角×2mm厚, MD; 流動方向, TD; 直交方向

注3) レーザフラッシュ法

5. 高熱伝導グレード

PPS樹脂“サスティール”に、カーボン系フィラーをメインに配合した、導電性タイプの高熱伝導グレードについて紹介する。開発グレードは、熱伝導性を高める熱伝導路の形成を目的に、複数の熱伝導性フィラーを最適な比率で配合した。熱伝導性フィラーは、いずれも使用環境における安定性・安全性を考慮して選択した。また、射出成形性を考慮して、熱伝導グレードに適した粘度特性を有するPPS樹脂を調整して用いている。

開発した高熱伝導グレードは、熱伝導性、成形加工性、寸法特性などの物性バランスから、3グレードを用意した(表2)。一般的なPPSコンパウンド(ガラス繊維40wt%強化)の熱伝導率は約0.3w/m·K程度であるが、開発した各グレードの熱伝導率は20W/m·K以上で、グレードによっては熱伝導率を約100倍に高めることに成功した。また、各グレードの比重は1.80~1.85であり、一般的なPPSフィラーグレードよりも低比重で、軽量化の効果が期待される。

開発グレード0701-039は、標準的なPPSフィラーグレードに匹敵する流動特性有し、PPS高熱伝導グレードとしては成形加工に優れるグレードである。

開発グレード0701-031は、寸法特性を改善したグレードで、特に異方性のないセラミック材料からの置き換えに適する。線膨張率の異方性を、TD/MD比=1.5(MD; 流動方向, TD; 直交方向)に抑え、射出成形体としてはほぼ極限に近い低異方性を達成したグレードである。

開発グレード0701-035は、最も熱伝導性を高めたグレードで、高い熱伝導率(23W/m·K)と、低い比重(1.85)を両立したグレードである。

以上の特徴より、熱伝導性を必要とする電気・電子部品、OA・精密部品、自動車関連部品などの様々な分野で、金属材料やセラミック材料の代替可能な射出成形材料として適用用途を拡大していくと期待している。

6. おわりに

熱伝導性プラスチック材料の用途展開は、現在、金属材料やセラミック材料と比較すると、非常に限定された用途に留まっている。しかし、金属加工やセラミック加工に比較して、プラスチック材料における射出成形の生産性は圧倒的であり、熱伝導性プラスチック材料の潜在需要は大きいと思われる。

当社においては、本稿で紹介した導電性高熱伝導グレード以外に、絶縁タイプのグレードも用意している¹⁾。現在、更なる特性の向上を目指して、絶縁性高熱伝導材料の開発を行っており、5w/m·Kを超える熱伝導率を達成している。

今後、PPS高熱伝導グレードの品質・加工性をさらに高め、潜在的な市場の顕在化を図る。

参考文献

- 1) 山縣邦彦、石川朋宏、プラスチック、53(1)、75(2002)
- 2) 和田八三久、高分子の固体物性、培風館(1971)
- 3) 上村泰幸、紙屋畑恒雄、プラスチック、54(3)、49(2003)
- 4) J. C. Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, Oxford Uni. Press, 365(1873)
- 5) H. Fricke, Phys. Rev., 24, 575(1924)

- 6) R. L. Hamilton, O. K. Crosser, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1, 187 (1962)
- 7) D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys., 24, 636 (1935)
- 8) L. E. Nielsen, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 13, 17 (1974)
- 9) C. L. Choy, K. W. Kwok, W. P. Leung, F. P. Lau, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 32, 1389(1994)
- 10) Y. Agari, A. Ueda, S Nagai, J. Appl. Polym. Sci., 52, 1223 (1994)
- 11) 川野正人、プラスチック エージ、53、91 (2007)
- 12) 日本化学会編、化学便覧、丸善 (1984)
- 13) 鈴木敏正_他編、先端材料ハンドブック、朝倉書店、836 (1988)
- 14) Agari, Y., Ueda, A. and Nagai, S., J. Appl. Polym. Sci., 42, 1665 (1991)
- 15) 金成克彦、小沢丈夫、熱物性、3、106 (1989)
- 16) 上利泰幸、紙屋畑恒雄、日経エレクトロニクス、12月16日号、p127 (2002)
- 17) Agari, Y., Ueda, A. and Nagai, S., J. Appl. Polym. Sci., 49, 1625 (1993)