

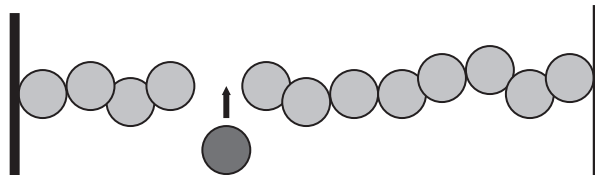
しかしながら、皆さんは科学の世界にいるのも事実です。アカデミズムは必要です。熱伝導性組成物に関する何らかの理論提唱がされていたら「その理論を熟読し、そのようなアプローチは一応、知っておきなさいよ」ということをお伝えしています。熱伝導性組成物開発は、辛い理論環境ですよ。それが皆さんの置かれた現実です。

### 1.3 パーコレーションのウソ

最近、苦々しく感じていることに「熱伝導性組成物の熱伝導現象についてパーコレーション理論を示しながら、もっともらしく説明する方が多い」ということがあります。テキスト7頁に、パーコレーションの概念のイラストを描きました。

組成物に対する無理解の方々が、パーコレーション理論を熱伝導現象のみならず、最近では電気伝導現象を説明する道具として使い始めています。「パーコレーションが完成されたから熱伝導が起こる、パーコレーション回路の構築により電気伝導が効

#### 1.3 パーコレーションのウソ



パーコレーションの概念史

Percolation: 浸透・にじみ出ること

1950年代イギリスの科学者Broadbentが炭坑用ガスマスクの設計に着手。マスクに詰められる活性炭相のガスの浸透は、活性炭のランダムな構造により決定される。その場当たり性を、数学的に(理論的に)処理できないかと考え数学者hammersleyに相談。1957年にパーコレーションと名づけた論文を共同で発表。もともとは、確率論。これが社会的に受け入れられた。

**この理論の目的は、相転移や臨界現象の確率論的予測にある。**

—テキスト 7頁—

率的に発現する」などと説いています。そういう方たちの共通点は「自分で組成物を製造した経験がない」ことです。

## パーコレーション理論の誕生

パーコレーションを解説します。パーコレーションは「浸透・にじみ出ること」と英和辞典に載っています。ご存知の方もいらっしゃると思いますが、発端は炭坑用のガスマスクの設計の過程において「一酸化炭素を吸わないようにしよう」ということで考えられたモデルです。もし万が一、一酸化炭素が発生している場所で呼吸したら、おそらく一呼吸しただけで死んでしまいます。その切羽詰まった状況において、対策を理論立てて考えようとしてパーコレーション理論は生まれました。

一酸化炭素を捕捉するには、活性炭という材料が適しています。なぜ適しているかといいますと、活性炭には細かい穴が無数に開いていて、気体に対する物理的な吸着力が生じます。一酸化炭素が穴の近傍に来た時、そこに閉じ込められるのです。

人の生死がかかわるような工業材料の設計に関して「どうやって活性炭を詰めていったら安全なマスクができるのか」という課題は重かったはずですが、その場面において、特定の気体を確実に捉えるということ、数学的に処理できないかと考えた人がBroadbentさんです。彼は数学者のHammersleyさんにこのことを相談して、パーコレーション理論と名づけた論文を共同で発表しました。この論文の本質は、数学の確率論です。これが、社会的に受け入れられました。

## 一筆書きということ

テキスト7ページの図は、端と端の間に丸いものが連なっていて、ちょうどひとつ分だけ空隙ができています。この空隙の位置に、丸いものがひとつ入り込んだとすると、この系においてパーコレーションが完成されたと表現します。図の丸いものは、熱伝導性組成物の環境においてはキャリアの一粒子ということになります。

この一筆書きのルートで何かが起こるでしょう。端から端までキャリアが接続していたら、仮に両端に電位差があれば電気導通が生じます。温度勾配が両端にあれば、熱が通ります。これが、パーコレーション理論の骨格です。

これがなぜ熱伝導性組成物に適用できないのかを説明します。テキスト8頁を見て

### キャリアブレンドの具体的事例

更に、細かく具体的に説明します。アルミナに二酸化ケイ素粉を入れ、更に酸化マグネシウムを添加した系では、おのおのの固有熱伝導率を配合比で割れば系の平均値となります。一方、アルミナに窒化ケイ素を入れると、酸化物に窒化物をブレンドしたことになります。すると、組成物においては、それぞれの熱伝導率の平均値が期待できなくなります。実際、いろんなキャリアの組み合わせは珍しくありません。

その場合、律速の概念が強くなってきます。一番悪い熱伝導率のものに全体は引きずられます。おそらく経験されたことはあると思いますが、熱伝導率の低いものをコストダウンの目的などで少量添加したら、製品の熱伝導率がガクンと下がったでしょう。

特に加工段階において、他種キャリアの添加の誘惑が起きています。ある系のキャリアで配合設計して、所望の製品設計が完了したとします。それを押出成形で製造するとしましょう。すると、スクリー回転を上げてもコンパウンドがスムーズに出て来なかったり、ひどいものになると途中でモーターに負荷がかかり過ぎて止まってしまうこともあります。熱伝導性組成物コンパウンドは、熱伝導率に配慮する配合設計を優先させると、コンパウンドの流動性は犠牲にならざるを得ないという事情があるからです。

この対処として、別の性質のキャリアを添加すると成形性は良くなることがありますが、肝心の熱伝導率は大きく下がります。加工はできたが、スペック未達で製品出荷できないものに転化してしまう危険性が伴います。

### 異種キャリアの加工性改良効果

今、ご説明した別種類の仲間のキャリアを添加して、コンパウンドの成形性が良くなる理由を説明します。同じキャリアが多勢であるコンパウンドに別の種類のキャリアが加わると、加わったキャリアは異物的に振る舞います。前提条件として、添加キャリアの配合比は元のキャリアの20%以下程度であることが「異物である」条件となります。この程度の割合ですと、元のコンパウンドと同化しないといえますか、内部滑材的な作用を示すことは珍しくありません。このことで、コンパウンド内の応力緩和が効果的に起こる環境が生まれます。

これもすべての配合系に当てはまる現象ではありません。加工性改良としての配合

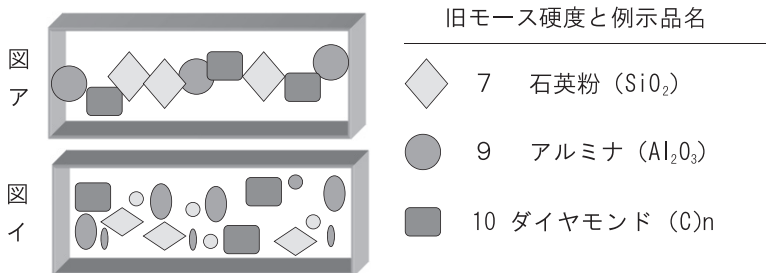
技術は、このような簡単な説明ですべてが収束されるほど、単純な問題ではありませんが、それについてここで詳しく扱いますと、熱伝導性組成物設計の本論から逸脱していく一方であり、講義時間の関係もありますのでここまでとします。

これらのことを今日、初めてお聞きになられた方は、会社に戻って一度実験されてみることをお勧めします。本当なのかな？ と疑問を持ちながらも、なお、いいと思います。結果を目の前にすれば、新鮮な気分を味わえるはずです。異物効果は、高充填組成物設計における有力な技術であり、武器なのです。

### 安価なセラミクス混和の問題

もうひとつ、安価なセラミクス混和作戦で考えて欲しい新たな問題を提起しましょう。テキスト13頁をご覧ください。3種類のセラミクス粉を配合した組成物のイラストが図アと図イのふたつ、描かれています。下の図イはセラミクスを示すイラストの大きさが、図アよりも小さくなっているものがあります。

#### 安価なセラミクス混和作戦の落とし穴



- ☆ 異種界面は熱伝導を妨げる因子なので、なるべく設けない。
- ☆ 現実には、図ア&イに加工機械の金属剥離粉が混和して、ややこしくなる。

ブレンドは簡単だが、熱伝導性組成物にとっては「落とし穴」となりやすい。極限までの多充填混練であるから、フィラー同士の摩耗という問題が発生する。

ひとつの組成物系では、1種類のグループ材料で完結させること！

## セラミクスメーカーの姿勢と課題

セラミクスメーカーが行っている、熱伝導性付与材料としてのセラミクス系ファイラーの販売方法にも問題があると感じます。とにかく各社横並びで、粒径と粒度分布ばかりを前面にカタログに載せて、それで終了という感じです。あとは、コンタミの分析値や硬度などを広報しているに過ぎません。そのような会社に対して「焼結温度を変化させたものを試験しませんか」などと提案したら、話は全く噛みあわないと思います。

焼結温度が異なるとキャリアの表面状態が変化しますよね。傾向としては、温度を上げれば上げるほどに、表面はより緻密に、より平滑に変わってきます。粒子は硬くなっていきます。内部では結晶構造も変化します。表面状態が変化するとポリマーとの関係も変化します。この因子は、組成物の熱伝導性を決める最大要因です。ということは、セラミクスの製造条件を振って最適化を検証することが、残された技術課題になるといえます。

ここまでの話を聞きますと、ひとつの疑問が生まれるはずですが。セラミクス焼結工程における温度制御の精度についてです。テキスト32頁の表を見て「1,300℃と1,340℃の違いって、現実的にセラミクスの性質を変えてしまうほどの大きな差となりうるのでしょうか？」という疑問です。わすが3%ほどの温度差です。

結論からいいますと、40℃の差というのはセラミクス焼結工程では、大きな違いとなります。セラミクス製造の工程を見学できる幸運に恵まれれば、その疑問は消えてしまうこととなりますが、10℃の差であっても現在の日本のメーカーが保有する焼結炉は、温度が制御できる設備と技術が存在しています。

私の実験では、1,300℃と1,310℃で焼いた酸化マグネシウムを配合すると、物理特性も熱伝導率も明らかな差が出ました。そのくらい現実の製造の温度制御は、精密といえます。現在お取引のあるセラミクスメーカーがあれば是非交渉なさって、焼結工程の見学をされることをお勧めしておきます。なお、セラミクスメーカーにとっては焼結工程を見学させるということは、それほどノウハウの詰まった工程ではありません。「夏季に見学されると、工場内が暑くて気の毒だな」程度のもので、技術が漏れるという観点での拒絶反応は起きないはずですが。

### 4.3 無意味なカップリング剤処理 vs. 有意義な分子量調整

この講義ではカップリング剤の使い方には、思い込みと間違いが多いことを折に触れてきました。そのまとめをここで行いましょう。

#### 4.3 無意味なカップリング剤処理 vs. 有意義な分子量調整

##### セラミクス粉にカップリング処理を行う理由を考える。

高温焼成セラミクスの場合 ⇒ 加水分解させてこそその カップリング処理  
 インテグラルブレンドなどの方法（添加処方のみ）は、単なる気休めプロセス。  
 セラミクスの場合、表面活性がなきに等しく表面処理を受けにくい。  
 水を加え、温度をかけて、反応物の臭気を確認する。

効果の検証を冷徹に！ なぜなら、折角の界面にσ電子群の網をわざわざ設定しているのと同じだから。それでも行いたい場合はビニルトリエトキシシランなどの分子量の小さい&二重結合を含まないタイプの試行が手応えあるはず。

##### 有意義な分子量調整とはどういう意味なのか？

組成物には、歪を解消させる資質を配合設計で組み込むことが重要

要は、セラミクスとポリマー間&ポリマー組成物に内在する歪を低減！  
 低減できれば熱伝導性向上&加工(成形)のバラツキが減る。

そのためのキーワード：微妙なSP値の差 非液相の維持

—テキスト 33頁—

### カップリング剤の理解

テキスト33頁にありますように「セラミクスにカップリング剤を行う理由」を考えてみます。カップリング剤とは、そもそも何でしょうか。多くのケースではシランカップリング剤と呼ばれているものを使いますね。図10に基本的な構造と、主な付随する官能基をまとめておきました。

「シラン」と聞けば、ほとんどのシリコーンの技術屋さんは $\text{SiH}_4$ と書くはずですが。これがまさしくシランです。これの発展した、派生したような化合物において、 $\text{SiH}$ の分子結合部を持ったタイプのカップリング剤を、われわれはシランカップリング剤と