

〈一般研究課題〉 高熱伝導性を有する三元系高分子複合材料の
創製と特性制御

助成研究者 中部大学 守谷(森棟) せいら



高熱伝導性を有する三元系高分子複合材料の 創製と特性制御

守谷(森棟) せいら
(中部大学)

Development of thermally conductive ternary polymer composites

Seira Morimune-Moriya
(Chubu University)

Abstract :

In recent years, thermally conductive polymer composites have been extensively studied because of the increasing demand on smart devices such as flexible devices and wearable devices. So far, metals, ceramics and nanocarbons have been often used as thermally conductive fillers. Among them, the fillers with high aspect ratio such as boron nitride and graphene have often been used because they could effectively form the thermally conductive pathways for heat conduction in polymer matrices. Furthermore, it is well known that the high-aspect-fillers have large effects not only on the thermal conductivity but also on the mechanical properties. Previously, we reported remarkable enhancements in the thermal conductivities, mechanical properties and heat resistances of polymer nanocomposites by the incorporation of nanodiamonds (ND) despite low aspect ratio. It was shown that the molecular motions of polymer chains were strongly confined by the highly dispersed ND, exploiting the excellent reinforcement effect of ND. In this study, we developed ternary nanocomposites consists of epoxy resin, ND and boron nitride (BN) to achieve the further enhancement in the properties. In order to disperse ND at nanoscale, *in-situ* curing of epoxy nanocomposites were conducted. As results, high dispersibility of ND in acetone which was achieved by bead milling was also kept in epoxy in the nanocomposites. The enhancement in the mechanical properties and thermal properties by the incorporation of ND as well as BN were revealed.

1. はじめに

近年、スマートフォンをはじめとするさまざまな電子機器では、小型化・薄型化・軽量化が盛んになると同時にその機能性も著しく高くなっている。これに応じて、機器内では集積回路等の電子デバイスの高集積化が進み、そのため、発熱密度が増加するという問題が生じている。従来、エポキシ樹脂(EP)などの高分子材料は、ICチップを保護する封止材や電子部品の基板材などの電子部品材料として用いられてきた。しかし、金属やセラミックスと比較して高分子材料の熱伝導性はけた違いに低く、機器内の熱を外部に放出することができないため、機器の誤作動や寿命の低下の原因となる。したがって、電子部品となる高分子材料の高熱伝導化が急務となっている。

一般に、熱伝導性フィラーを添加することで高分子材料の熱伝導性の改善が試みられている。熱伝導性フィラーとしては、シリカ、窒化アルミニウムおよび窒化ホウ素(BN)が多く用いられる[1, 2]。しかし、これらの熱伝導性フィラーは数 μm 〜と比較的サイズが大きく、しかも熱伝導性向上には多量の添加が必要である。そのため、高分子特有の軽量性、柔軟性および加工性などが低下するなどの問題が生じ、利用が大幅に制限される。

これまで申請者は、ダイヤモンド由来の高熱伝導性や高力学物性を有するナノカーボン「ナノダイヤモンド(ND)」を高分子中にてナノ次元で分散させると、ごく少量の添加量で高分子構造ひいては物性が大きく変化することを見出した。NDは、コアにダイヤモンド一次粒子を、表面にはアモルファスカーボンとヒドロキシ基、カルボキシ基およびエポキシ基などの含酸素官能基を有するナノカーボンである。例えば、ポリアミド66にNDを充てんしたナノ複合材料では、わずか0.5 wt%のND充てんにより弾性率は約2.5倍となり、Halpin-Tsai式 [3,4]を用いて算出した理論値を大きく上回った。熱物性においては、0.5 wt%のND充てんで熱分解温度が15 °C以上増加し、熱伝導率は5 wt%の充てんで面内方向および面外方向はいずれも1.5倍以上となった[5]。さらに、ポリイミドをマトリックスとして用いた複合材料においては、わずか0.1 wt%のND充てんで弾性率は70%、熱分解温度は30 °C以上増加し、熱伝導率は面内方向および面外方向がそれぞれ175% および45%増加することを明らかにした[6]。

一般に、カーボンナノチューブやグラフェンといった高アスペクト比を有するフィラーと比較して、NDのようにアスペクト比の低いフィラーは、高分子系複合材料における補強性が低いと考えられている。これは、力学物性においてはHalpin-Tsai式が明瞭に表している [7]。熱伝導率では、フォノンの移動が熱伝導に対応するため、熱伝導率の低い高分子中にて熱伝導性フィラーによってフォノンの経路を形成する必要がある、したがってアスペクト比の高い熱伝導性フィラーが有利となる。しかしながら、上述のように、アスペクト比の低いNDが理論値を上回る物性向上を発現した。ここから、NDを充てんすることによって、NDの補強性が十分に引き出されたのみならず、マトリックスとなる高分子の構造・物性も変化したということが示唆される。事実、著者らはごく少量のNDの充てんにより、ポリアミドやポリイミドをはじめ多くの高分子の結晶化度が増加したことを明らかにした。これは、NDが高分子中にて高分散し、結晶核剤として働いたためである[8,9]。また、ポリイミドなどの一部の高分子によっては、ND充てんによりその配向が変化することが明らかとなった。さらに、これら複合材料中では、高分子とND間にて共有結合あるいは水素結合など強い界面相互作用が働いていたことから、ND近傍ではPA66の結晶化が促進されて高度に分子鎖運動が抑制された領域が形成されたと推測される。

本研究では、ND存在下でEP硬化させる*in-situ*硬化という新規手法を用いることにより、ND表面の官能基とEPとの反応を促してEPの架橋ネットワーク中にNDを組み込み、EP物性のベースアップを図った。さらに、高熱伝導性フィラーとして知られ、高アスペクト比を有するBNを充てんすることにより三元系高分子複合材料を作製し、NDとBNとの相乗効果によるさらなる物性向上を試みた。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

EPの主剤として、東京化成工業株式会社のビスフェノールAジグリシジルエーテル(DGEBA)を用いた。硬化剤として、Sigma-Aldrichの4,4'-ジアミノジフェニルメタン(DDM)を用いた。ナノダイヤモンド(東京化成工業株式会社、純度97.00%以上、水分3.0%以下、平均粒子径10 nm以下)は、あらかじめビーズミル処理を施した後、アセトン(和光純薬工業株式会社)に分散させた。ビーズミル処理の詳細は2.2に示した。NDを除く各種試薬類は、特に処理を施さずにそのまま使用した。

2.2 NDのビーズミル処理

ジルコニア製の粉碎ジャーにND、アセトンおよびジルコニア製のビーズを入れ、ミキサーミル機(MM 500 NANO, ヴァーダー・サイエンティフィック株式会社)を用いてビーズミル処理を行った。ビーズミル後、アセトン中に分散させることによりNDアセトン分散液を作製した。アセトン中におけるNDの粒子径をShimadzu SALD-2300(株式会社 島津製作所)を用いて測定を行った。解析ソフトはWingSALD II-SU2(Version 3.1.1, 株式会社 島津製作所)を使用した。

2.3 各種EP複合材料の合成と構造・物性測定

DGEBAにNDアセトン分散液またはBNまたは両者を加えた。脱泡攪拌機(マゼルスター、倉敷紡績株式会社)を用いて攪拌した。これにDDMを加えて同様の設定で攪拌した。十分に混合した後アルミ容器に移し替え、加熱硬化させることにより厚さ約1.0 mmのEP/ND複合材料またはEP/BN複合材料またはEP/ND/BN複合材料を作製した。なお、NDの充てん率は0, 0.1, 0.3 および 0.5 wt%, BNの充てん率は0, 1, 3, 5 wt%とした。EP/ND/BN複合材料においては、ND充てん率を0.5 wt%とした。

作製した複合材料について、精密万能試験機((株)島津製作所製, AGS-X)を用いて3点曲げ試験を行った。支点間距離を30 mm, クロスヘッドスピードは2.5 mm/minとした。熱重量測定はThermo plus EVO2/TG-DTA(株式会社リガク)を用いて、窒素ガス雰囲気下で測定を行った。示差走査熱量測定も同様に、Thermo plus EVO2/DSC(株式会社リガク)を用いて、窒素ガス雰囲気下で測定を行った。

3. 実験結果

3.1 NDのビーズミル処理の効果

図1には、水分散液およびアセトン分散液中のNDのビーズミル処理後の粒子径分布を示した。水分散液中では平均約48 nmの粒子径を有していたが、アセトン分散液中では平均約97 nmの粒子

径であった。NDは表面に含酸素官能基を有していることから、簡易な超音波処理でも水中にてナノ次元で分散することができるほどの親水性を有している。アセトンは水に可溶ではあるが、比較的疎水性が高いため、NDが凝集したと考えられる。水分散液からの溶媒置換を行い、徐々にアセトンに置換していくことでこの凝集は解決できるものと推測される。ただし、本研究においては特に処理は施さず、作製したNDアセトン分散液を用いた。

3.2 EP/ND複合材料の構造と物性

図2には、EPおよびEP/ND複合材料の写真を示した。いずれの材料もEP由来の褐色を有していた。EPと比較して、EP/ND複合材料の光透過率は若干低下したものの、ND充てんにおいても比較的高い透明性を保持していた。ビーズミル処理によりNDはアセトン中で約100 nmで分散していたことから、EP/ND複合材料内においてもNDが比較的高分散したと考えられる。したがって、凝集体となってもサイズが十分小さく、可視光領域における光の散乱が少なく、高い透明性を示したといえる。NDを0.5 wt%充てんしたEP/ND複合材料においては、EPの架橋ネットワークに取り込まれたことによるNDネットワークの形成を確認した。

図3には、3点曲げ試験より得られたEPおよびEP/ND複合材料の応力-ひずみ曲線を示した。表1には、EPおよびEP/ND複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度、破断ひずみおよび強靱性を示した。NDを充てんすることにより、曲げ弾性率および曲げ強度が飛躍的に増加した。EPと比較して、NDを0.1 wt%, 0.3 wt%および0.5 wt%入れたEP/ND複合材料の曲げ弾性率は、それぞれ43%, 102%および260%増加していることが明らかとなった。

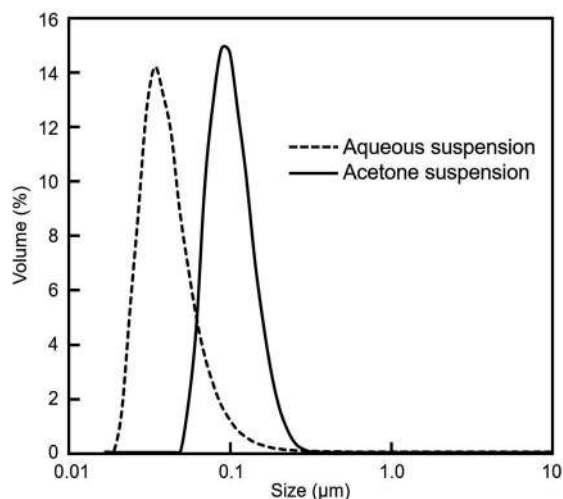


図1. 水分散液またはアセトン分散液中におけるビーズミル処理後のNDの粒子径分布。

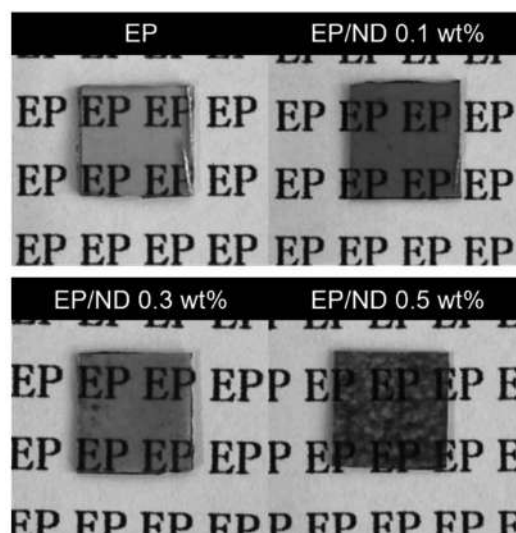


図2. EPおよびEP/ND複合材料の写真。

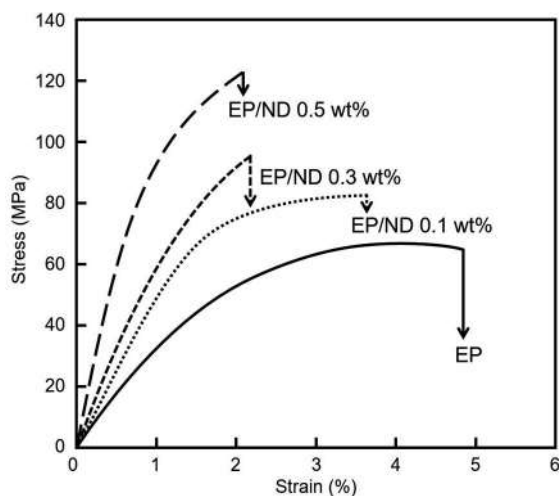


図3. EPおよびEP/ND複合材料の応力-ひずみ曲線。

表1. EPおよびEP/ND複合材料の曲げ弾性率, 曲げ強度, 破断ひずみおよび強靱性。

	Flexural modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)	Elongation at break (%)	Toughness (J/g)
EP	3.5	67	4.8	2.9
EP/ND 0.1 wt%	5.0	82	3.6	2.6
EP/ND 0.3 wt%	7.1	96	2.2	1.5
EP/ND 0.5 wt%	12.6	123	2.1	2.0

高分子系複合材料においては、フィラーの補強性を発現するには、高分子中にてフィラーが高分散すること、さらに高分子とフィラーとの界面にて良好な相互作用が働くことが必須である [10]。とくにナノマテリアルをフィラーとして用いたナノ複合材料においては、高分子中でフィラーをナノ次元で分散させてナノマテリアルの大きな表面積を活かすことにより、低充てん率で優れた補強効果が発現することが知られている [11-13]。本研究において、EP/ND複合材料では、*in-situ*架橋により溶媒中での高分散性を保持したままNDがEP中にて分散しており、さらに、ND表面のエポキシ基がEPと共有結合を形成することよりの架橋構造に直接的に作用した。したがって、高分散したNDの大きな界面積にて強い界面相互作用が働いたことから、EP/ND複合材料ではNDの優れた補強性が効率的に発現し、力学物性が大きく向上したと考えられる。

NDの補強効果はEPの力学物性のみならず、熱物性にも大きな影響を与えた。熱重量測定より熱分解温度(5%重量減少点)を測定した結果、EPにNDを充てんすることにより熱分解温度が増加することが明らかとなった。EPの熱分解温度が345 °Cであり、EP/ND複合材料の熱分解温度はND充てん率0.1 wt%, 0.3 wt%および0.5 wt%でそれぞれ349 °C, 346 °Cおよび346 °Cであった。ND充てん率0.1 wt%で大きく増加した一方で、0.3 wt%および0.5 wt%では熱分解温度が低下した。これは、ND充てん率増加に伴い、EP中にてNDが凝集体を形成したことが原因となったと考えられる。特にND充てん率0.5 wt%では、先に示したように明らかなネットワークを形成していた。したがって、EPネットワークに取り込まれたNDが強い界面相互作用によりEP分子鎖運動を抑制する一方で、材料内のND濃度が希薄な領域においてEPの熱分解が進んだと考えられる。さらに、NDのエポキシ基と共有結合を形成することによりEPの架橋密度が低下したことも要因となったと推測される。

以上より、EP/ND複合材料において、EP中にてNDネットワークを形成しているため熱伝導性の増加が期待できること、さらに良好な力学物性および熱物性を有していることから、ND充てん率を0.5 wt%と固定し、EP/ND/BN複合材料を作製することとした。

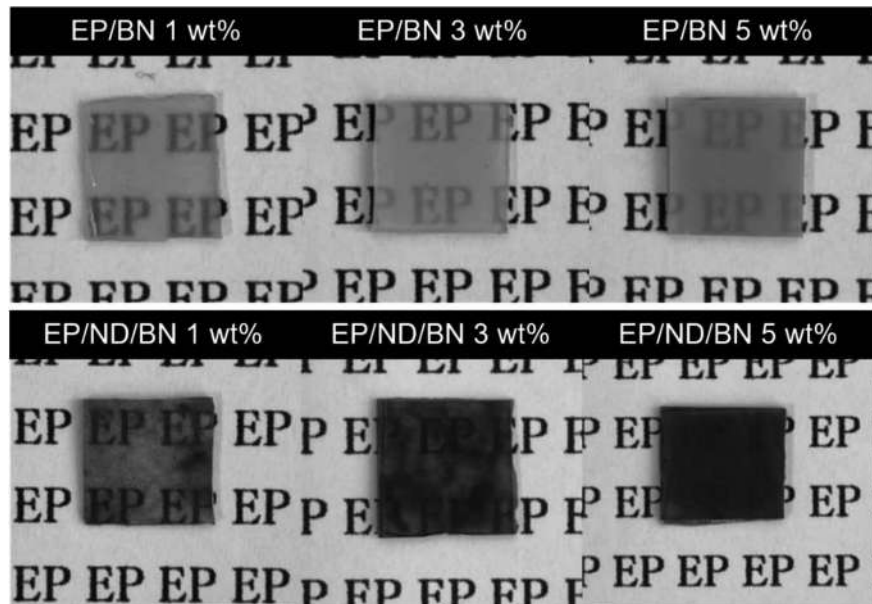


図4. EP/BN複合材料およびEP/ND/BN複合材料の写真。

3.3 EP/BN複合材料およびEP/ND/BN複合材料の構造と物性

図4には、EP/BN複合材料およびEP/ND/BN複合材料の写真を示した。BNを充てんすることによりEPの透明性は大きく低下し、白濁する様子を観察した。BNの粒子径は、数10 μm であるため、EP/ND/BN複合材料においては、BNによる光の散乱が生じやすく、光の透過率が低下したためである。光の透過率に関しては、EP/ND/BN複合材料はEP/BN複合材料と同様であった。さらに、EP/ND/BN複合材料の観察より、BNを加えてもNDのネットワークが形成されており、その分散性には目視上はほとんど影響がないことを確認した。

図5には、3点曲げ試験より得られたEP/BN複合材料およびEP/ND/BN複合材料の応力—ひずみ曲線を示した。表2には、EP/BN複合材料およびEP/ND/BN複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度、破断ひずみおよび強靭性を示した。BNのみを充てんした複合材料では、EPと比較して曲げ弾性率および曲げ強度が増加したが、破断ひずみが大きく低下し、その結果、強靭性が大きく低下した。一方、BNとND両者を充てんした複合材料では、曲げ弾性率および曲げ強度は飛躍的に増加したことに加え、破断ひずみの大きな低下がみられなかった。そのため、強靭性はBNを加えていないND充てん率 0.5 wt% のEP/ND複合材料と同程度であった。また、BN充てん率 1 wt%のEP/ND/BN複合材料の曲げ弾性率は、わずか0.5 wt%のND充てんにもかかわらず、EP/BN複合材料の2.3倍もの値を示した。すなわち、EP/ND/BN複合材料においても、NDの優れた補強性が十分に発現していることが明らかとなった。ただし、EP/ND複合材料におけるEPに対するND充てんの補強効果と比較すると、EP/ND/BN複合材料におけるEP/BNに対するND充てんの補強効果は小さい。これは、EP中のNDネットワーク内にBN入り込むことで、物理的にNDのネットワーク形成が阻害され、NDの分散性が低下したためであると考えられる。また、BNとND間においてファンデルワールズ力が働き、BNとNDから成る凝集も形成されたことが推測できる。

熱物性においては、EPに対するBN充てんにより熱分解温度が大きく増加することが明らかとなった。BNが板状の形状を有しており、かつサイズが大きいことから、BNにより熱分解に伴う揮発性ガスの発生が妨げられるなどして、物理的にEPの熱分解が抑制されたと考えられる。一方、

EPと比較してEP/ND/BN複合材料の熱分解温度は増加したものの、EP/BN複合材料よりも低い値となった。これは、上述のように、BNが共存することでNDおよびEPのネットワーク構造が変化したためであると考えられる。今後は、構造の詳細について、解析を進めていく予定である。

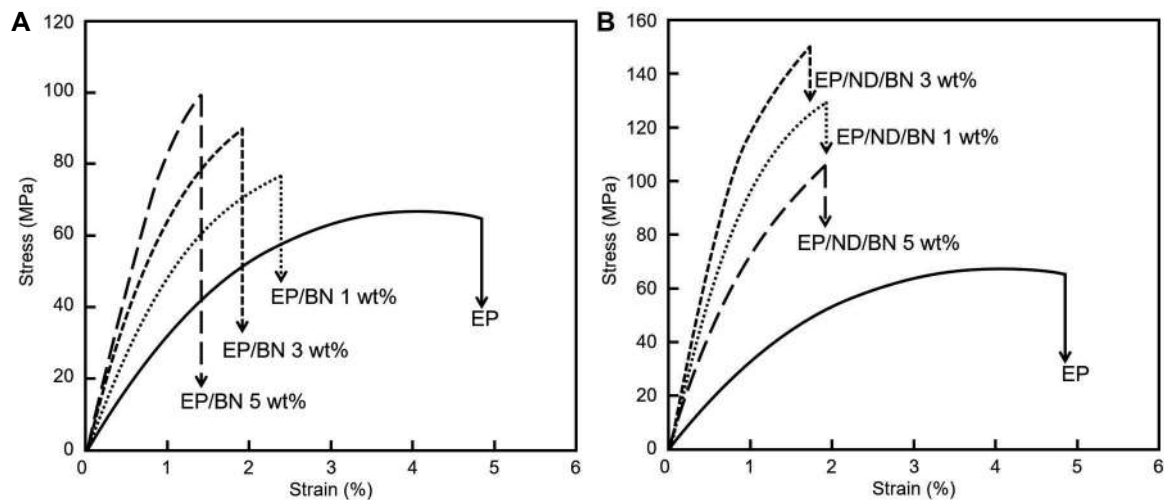


図5. (A) EP/BN複合材料および (B) EP/ND/BN複合材料の応力-ひずみ曲線。

表2. EP/BN複合材料およびEP/ND/BN複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度、破断ひずみおよび強靱性。

	Flexural modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)	Elongation at break (%)	Toughness (J/g)
EP/BN 1 wt%	5.5	77	2.4	1.4
EP/BN 3 wt%	8.7	90	1.9	1.3
EP/BN 5 wt%	9.6	100	1.4	1.0
EP/ND/BN 1 wt%	12.5	129	1.9	1.9
EP/ND/BN 3 wt%	14.9	150	1.7	2.0
EP/ND/BN 5 wt%	9.8	106	1.9	1.5

4. まとめ

本研究では、フィラー存在下でEPの架橋を行う*in-situ*架橋という新規手法を用いてEP複合材料を作製した。NDは、あらかじめピーズミル処理を施すことでEP中にて高分散したため、EP/ND複合材料は高い透明性を有していた。NDを0.5 wt%充てんした複合材料内ではNDネットワークを

形成した。わずか0.5 wt%以下のNDを充てんすることにより、力学物性および熱物性が大きく向上した。特に力学物性では、曲げ弾性率および曲げ強度が増加するのみならず、良好な強靭性が保持されていることが明らかとなった。EP/ND/BN複合材料においても、優れた力学物性および熱物性が発現した。BNとNDが共存することにより、相互作用が生じたことが示唆された。EP/ND複合材料では、NDネットワークによる熱伝導経路が形成されていると考えられる。EP/ND/BN複合材料においては、NDネットワークに加えて、アスペクト比の高いBNが熱伝導経路を形成することにより、さらなる熱伝導率の向上が期待できる。本来は、熱伝導率を測定する予定であったが、コロナ禍の影響により測定が不可能となった。今後は、より詳細な構造・物性解析を遂行し、熱伝導率測定およびEP/ND/BN複合材料の構造・物性制御を行い、研究課題である高熱伝導性を実現する。

参考文献

1. Z. Chen, C. Zhao, W. Meng, N. Sheng, C. Zhu, Z. Rao, Anisotropically enhancing thermal conductivity of epoxy composite with a low filler load by an AlN/C fiber skeleton. *Ceramics International*, 48 (2022) 17604–17610.
2. X. Yang, J. Zhu, D. Yang, J. Zhang, Y. Guo, X. Zhong, J. Kong, J. Gu, High-efficiency improvement of thermal conductivities for epoxy composites from synthesized liquid crystal epoxy followed by doping BN fillers. *Composites B: Eng.*, 185 (2020) 107784.
3. J. C. Halpin, J. L. Kardos, The Halpin-Tsai equations: a review. *Polym. Eng. Sci.* 16 (1976) 344 – 352.
4. P. K. Mallick, *Fibre-Reinforced Composite: Materials, Manufacturing and Design*, second ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1993, p. 74.
5. S. Morimune-Moriya, S. Yada, N. Kuroki, S. Ito, T. Hashimoto, T. Nishino, Strong reinforcement effects of nanodiamond on mechanical and thermal properties of polyamide 66, *Compos. Sci. Technol.* 199 (2020) 108356.
6. S. Morimune-Moriya, K. Obara, M. Fuseya, M. Katanosaka, Development and characterization of strong, heat-resistant and thermally conductive polyimide/nanodiamond nanocomposites. *Polymer*, 230 (2021) 124098.
7. S. Morimune-Moriya, T. Goto, T. Nishino, Effect of Aspect ratio of Graphene Oxide on Properties of Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites. *Nanocomposites*, 5 (2019) 84–93.
8. S. Morimune-Moriya, T. Hashimoto, R. Haga, H. Tanahashi, Enhanced Mechanical and Thermal Properties of Nanodiamond Reinforced Low Density Polyethylene Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 138 (2021) 50929.
9. S. Morimune, M. Kotera, T. Nishino, K. Hata, K. Goto, Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites with Nanodiamond. *Macromolecules*, 44 (2011) 4415–4421.
10. S. Morimune-Moriya, Polymer/Nanocarbon Nanocomposites with Enhanced Properties. *Polym. J.*, <https://doi.org/10.1038/s41428-022-00644-w> (2022), *in press*.
11. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito,

- Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam. *J. Mater., Res.*, 8, 1174–1178 (1993).
12. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater., Res.*, 8, 1179–1184 (1993).
 13. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater., Res.*, 8, 1185–1189 (1993).