

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月19日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710075

研究課題名（和文） 相反機能を有する有機／無機ハイブリッド材料の創製

研究課題名（英文） Investigation of Organic/Inorganic Hybrid Materials with Trade-Off Function

研究代表者

永田 謙二（NAGATA KENJI）

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60273314

研究成果の概要（和文）：

単一材料では得られないトレードオフ機能を発現する新規有機／無機ハイブリッド材料として、高熱伝導性と電気絶縁性、柔軟性を併せ持つハイブリッド材料の開発を目的とし、熱伝導性を付与する窒化アルミニウムを充填したポリマーブレンドを小型2軸混練機で調製し、その構造制御と熱伝導性について評価した。窒化アルミニウム充填量70wt% (40vol%)で最大値2.37W/mKを示すハイブリッド材料の開発に成功した。同時に、成形加工プロセスとセラミックスナノフィラーの分散制御技術のための設計指針を確立した。

研究成果の概要（英文）：

The present study was conducted with investigating a novel organic/inorganic hybrid material having the trade-off functions which could not be obtained by a single material. To investigate the hybrid material which displays a high thermal conductivity, a electrical insulation property and flexibility, hybrids filled with Aluminum nitride were prepared by using a twin screw extruding method. The structural control and thermal conductivity of the hybrid were evaluated. It was demonstrated that the hybrid with AlN filler at the volume fraction of 40% exhibited the highest thermal conductivity of 2.37W/mK. The obtained results provide guidelines for the molding processing and the distributed control technique of ceramics nanofillers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学，環境技術・環境材料

キーワード：省エネルギー技術，高熱伝導性材料，有機/無機ハイブリッド，複合材料・物性

1. 研究開始当初の背景

21世紀に入り、ノートパソコンはじめ、より高機能・高性能化した携帯電話等の電子機器は、より高集積・高出力化すると同時に小型化も著しく進展し、電子機器の高発熱の放熱問題が生じてきている。さらに、化石燃料の燃焼により発生する二酸化炭素に起因す

る地球温暖化や化石燃料の高騰・枯渇問題を解消できるハイブリット車や燃料電池車への移行が進み、高電流が流れる部品の発熱が避けられず、その放熱対策が、部品の要求特性の一つである電気絶縁性の有無にかかわらず、急務になっている。また、それらの部品は多品種かつ大量生産が望まれる事も多

く、軽量で成形加工性に優れ、電気絶縁性であるプラスチック（高分子材料）を高熱伝導化するニーズがますます増大している。

しかしながら、高分子はファンデルワールス力などで凝集しているため、熱の伝播を担うフォノン（音波）が散乱を受けやすく、その熱伝導性が小さく、熱伝導率が約 $0.1 \sim 0.3 \text{ W/(mK)}$ と低いことが知られている。最近になり、高分子自身の高熱伝導化に関する研究も行われているが不十分である。一方、従来からの高熱伝導性セラミックスや高熱伝導性金属を充填した高分子材料の熱伝導率の要因に関する研究も行われてきたが、プラスチック内で分散した充填材の形状や大きさの効果は期待できず、高熱伝導率を得るためには充填材の高添加（高充填）を行わなければならない。その結果、製品に対して充填材を体積分率で 60% 以上に高充填する場合がほとんどであり、柔軟性が失われた上、その熱伝導率は $1 \sim 5 \text{ W/(mK)}$ 程度であり、日本の材料産業は、それ以上の高熱伝導率を有し、高柔軟性である高分子材料を希求している。

昨今、高熱伝導化を達成するために、充填材の配向に注目した研究や、高分子の熔融粘度の低粘度化などの観点から様々なアプローチが行われている。しかしながら、充填材—高分子材料間の界面が存在し、親和性・接着性が期待できないことから、良好な力学特性を得ることができない。

研究代表者は、これまでにカーボンブラックを充填したポリオレフィン複合材料の力学特性をはじめ、電気抵抗特性とその温度依存性等について研究を行なってきており、特に、充填材の表面処理や樹脂改質あるいはポリマーブレンド（樹脂 2 成分）を行ない、充填材—樹脂間の界面接着性・親和性を向上させることで、導電性網目回路の形成を制御して、低充填量で効率良く導電性を樹脂に付与できること明らかにしてきた。

そこで研究代表者は、以上の研究経緯から、ポリマーブレンド技術を利用することにより、相反機能（高熱伝導性、高絶縁性、高柔軟性）を有する有機／無機ハイブリッド材料を創製できるのではないかとこの着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、従来から問題となっている充填材の大量添加や材料成形時の流動性不良を克服し、なおかつ力学特性の低下を抑制することが可能なポリマーブレンド技術を利用して、相反機能（高熱伝導性、高絶縁性、高柔軟性）を有する有機／無機ハイブリッド材料の創製を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

熱伝導性を付与する充填材として窒化アルミニウム (AlN) を、プラスチック（高分子材料：2 成分系のポリマーブレンドで展開）に充填した有機／無機ハイブリッド材料の創製と熱伝導特性評価を行なった。

(1) 窒化アルミニウムを充填した有機／無機ハイブリッド材料の作製として、ポリオレフィン系樹脂／ポリアミド系樹脂（2 成分系のポリマーブレンド）へ充填し、成形加工プロセスの検討を行なった。

(2) 窒化アルミニウム充填ハイブリッド材料の熱伝導性及び力学特性は、窒化アルミニウムの充填量に依存することが予想されるため、充填量と熱伝導性及び力学特性の関係について検討し、同時に構造観察、特に、窒化アルミニウムの分散性について評価した。

マトリックスポリマーにはポリプロピレン (PP) とナイロン 6 (NY) を、フィラーには窒化アルミニウム粉末 (AlN) を用いた。PP および NY を所定の体積比になるように配合し、AlN が所定の充填率になるように秤量し十分混合させた後、小型二軸押出機にて混練押出を行った。得られた塊状試料を型枠に入れ、熱プレス及び水冷プレス成形機を用い、板状試料を作製した。試料の熱拡散率はレーザーフラッシュ法で測定し、密度、比熱容量とから熱伝導率を算出した。また、試料の体積抵抗率はデジタル超高抵抗/微少電流計を用いて測定した。

4. 研究成果

(1) 試料中の AlN の分散状況を確認するため、エネルギー分散型 X 線分析装置を用いて構成元素分析を行った。図 1 に真空下で白金蒸着させた試料断面の構成元素分析画像を示す。元素分布のマッピングを見ると、図 1 (a) の炭素元素の分布密度の差から海島構造の島の部分が PP で、海の部分が NY であることが分かった。また、図 1 (b) のアルミニウム元素の分布から、AlN は海島構造の海の部分に分散していることが観測された。これから、AlN は NY 相へ選択的に分散し、熱伝導経

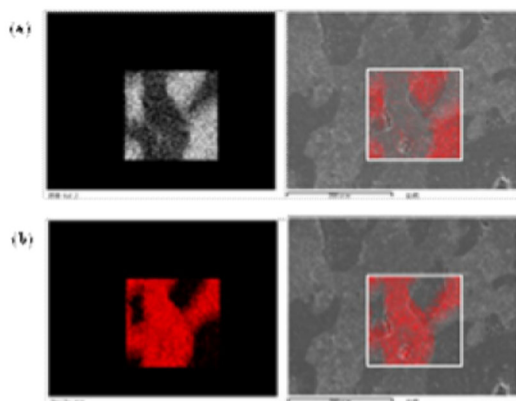


図 1 AlN 充填ポリマーブレンドの SEM 写真

路の形成が示唆された。

(2) 熱拡散率をレーザーフラッシュ法により測定し、AlN が複合材料の熱伝導性に及ぼす影響について検討した。AlN 充填量と熱拡散率、熱伝導率との関係を図 2 に示す。

AlN の充填量の増加に伴って熱伝導率が向上し、特に AlN の体積充填率が 40% である試料では 2.37W/mK という高い熱伝導率を示した。また、ポリマーのブレンド比で比較すると、ブレンド B の試料が最も高い熱伝導率を示した。このことから、ブレンド A の試料では AlN の充填量が多すぎたため、AlN が NY 相に入りきらず、熱伝導経路が崩れていると考えられ、ブレンド C の試料では、ブレンド B の試料に比べて熱伝導経路における AlN の密度が低いため、熱伝導率が向上しなかったと考えられる。

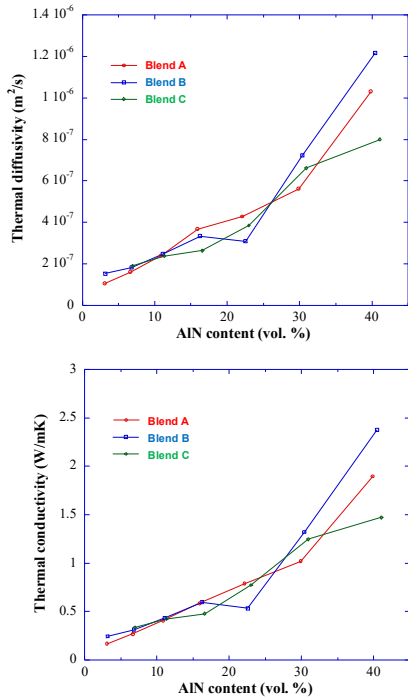


図 2 AlN 充填ポリマーブレンドの熱拡散率と熱伝導率

(3) AlN 充填量と体積抵抗率との関係を図 3 に示す。AlN の充填量増加に伴い体積抵抗率は低下した。しかし、いずれの試料も $10^{13} \Omega \text{ cm}$ より高い体積抵抗率を示しており、電気絶縁性の保持を確認できた。

(4) AlN の充填量が複合材料の力学特性に及ぼす影響について三点曲げ試験により検討した。AlN 充填量と曲げ弾性率、曲げ強度との関係を図 4 に示す。曲げ弾性率は AlN 充填量の増加に伴って増加し、曲げ強度は AlN 充填量の増加に伴って低下した。これは、柔軟性が低下していることを意味する。SEM 観

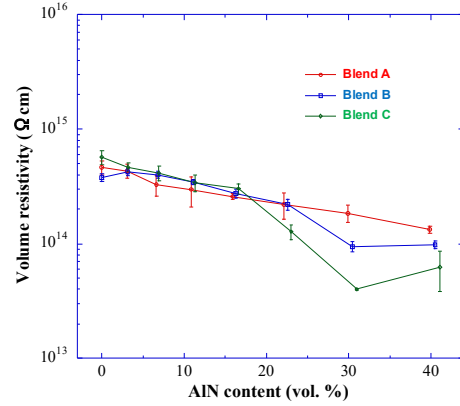


図 3 AlN 充填ポリマーブレンドの体積抵抗率

察で観察されたように、PP 相と NY 相の界面接着性・親和性に問題があり、界面の空隙が原因と考えられる。界面の接着性を考慮することにより、さらに柔軟性を向上できると考えられる。

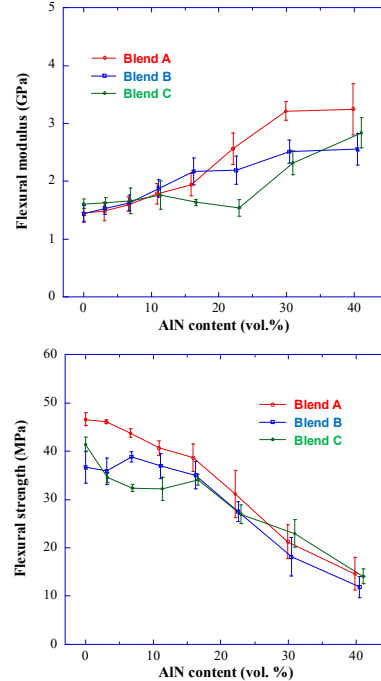


図 4 AlN 充填ポリマーブレンドの曲げ弾性率及び曲げ強度

以上から、非相溶系ポリマーブレンドである PP/NY 系に、高熱伝導性フィラーである AlN を分散させることにより、複合材料中で効率的に熱伝導性経路が形成され、低い AlN 充填率でも熱伝導率を向上できることが明らかとなった。また、いずれの試料にも PP 相と NY 相の界面に空隙が見られる。本研究では、フィラーに市販品の AlN 粉末 (未処理) を使用しているため、アニーリングなどの表面処理を施す、あるいは、異なるフィラー形状を選択するなど、フィラーを変化させることで

界面の接着性・親和性を向上させることができ、空隙などの欠陥がなくなると考えられる。

また、本研究課題により創製された有機／無機ハイブリッド材料の用途展開は幅広く、電子機器分野だけでなく、熱交換が不可欠な部材としても有用であり、新しい応用展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 5件)

①永田謙二、他、AlN 充填ポリスチレン／ナイロン6 複合材料の熱伝導率と体積抵抗率に及ぼすポリマーブレンドの効果, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム 2011, 2011 年 12 月 19 日, 横浜市開港記念会館 (横浜)

②永田謙二、他、AlN 充填ポリスチレン／ナイロン6 複合材料の構造制御と熱伝導性, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 2011 年 9 月 7 日, 北海道大学札幌キャンパス (札幌)

③ Kenji Nagata et al., Influence of Polymer Matrix on Thermal Conductivity and Mechanical

Properties of AlN Ceramic/Polymer Composites, EuroFiller 2011, 2011 年 8 月 22 日, The Technische Universität Dresden, Dresden, Germany

④ Kenji Nagata et al., AlN Ceramic/Polymer Composites Prepared by Polymer Blend Technique, 3rd International Congress on Ceramics(招待講演), 2010 年 11 月 16 日, Osaka International Convention Center, Osaka

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1件)

名称: 無機有機複合組成物

発明者: 永田謙二, 樋口真弘, 木下隆利, 堀田裕司, 佐藤公泰

権利者: 国立大学法人名古屋工業大学, 独立行政法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2010-254444

出願年月日: 22 年 1 月 15 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://polymerabc.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

永田 謙二 (NAGATA KENJI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60273314

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし