

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24560107

研究課題名(和文) 溶融フィラーによる高効率伝熱ネットワーク形成とポリマー系複合材料の高熱伝導化

研究課題名(英文) Formation of effective thermal network by using fusible fillers and enhancement of thermal conductivity of polymer composites

研究代表者

真田 和昭 (Sanada, Kazuaki)

富山県立大学・工学部・准教授

研究者番号：20363872

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)等を含有したナノ溶融粒子と炭素繊維等を含有したマイクロ溶融粒子を用いたポリマー系複合材料の粘度・熱伝導率測定を行い、易成形性と高熱伝導率を両立する微視構造について検討した。その結果、溶融粒子を用いた複合材料の高熱伝導率と低粘度の両立が示され、溶融粒子の優位性を確認できた。

研究成果の概要(英文)：This study aims to develop polymer composites with high thermal conductivity and good processability using nano- and micro-fusible particles. Polymer composites were prepared by mixing liquid-type epoxy resin with a curing agent, an accelerator, and nano- and micro-fusible particles. The nano-fusible particles were a mixture of fusible-powdered epoxy resin with low fusible temperature and carbon nanotubes (CNTs), whereas the micro-fusible particles were a mixture of fusible-powdered epoxy resin with high fusible temperature and carbon fibers. The nano- and micro-fusible particles fused during the cure of epoxy matrix and form thermally conductive pathways in the composites. The viscosity of the uncured composites was measured using a viscometer. Moreover, the thermal conductivity of the cured composites was evaluated using a steady-state method. The effect of addition of the nano- and micro-fusible particles on the thermal conductivity and viscosity of the composites is discussed.

研究分野：複合材料工学

キーワード：熱物理学 材料試験 複合材料 カーボンナノチューブ 炭素繊維 溶融粒子 熱伝導率 粘度

1. 研究開始当初の背景

近年、地球環境問題への関心の高まりから急速に普及しつつある電気自動車(EV)やハイブリッド車(HEV)の主要部品(駆動モーター、インバーター、リチウムイオン電池等)の性能・長期信頼性は、作動時に発生する熱により著しく低下するため、放熱対策が重要な技術課題となっている。現在、放熱材料として、アルミニウム等の金属材料が用いられているが、さらなる軽量化のために、高い熱伝導率の充填材(フィラー)とポリマーを複合化した高熱伝導性ポリマー系複合材料の適用が期待されている。

現在、ポリマー系複合材料の高熱伝導性と優れた成形加工性(低粘度)を両立するために、少量のフィラーで効果的に熱伝導率を向上させる技術の開発が進められており、フィラーによる伝熱ネットワーク構造を高効率に形成する手法が注目されている。その中でも、高い熱伝導率(3000~6000W/mK)と高アスペクト比を有するカーボンナノチューブ(CNT)を用いて伝熱ネットワーク構造形成を試みる研究が数多く報告されているが、ポリマーとCNTの複合化は難しく、予想通りにポリマー系複合材料の熱伝導率が向上していないのが現状である。これに対し、本申請者は、フィラーと少量のCNTを用いたポリマー系複合材料の熱伝導特性に関する理論的実験的研究を行い、最密充填構造となるように配合したフィラーの間隙にCNTが存在すると、フィラーとCNTが形成する高効率な伝熱ネットワークの相乗効果により、複合材料の熱伝導率が著しく向上することを示してきた。

2. 研究の目的

本研究は、これまでの研究成果をさらに発展させ、図1に示すように、表面にCNTを付着させた炭素繊維フィラー(ハイブリッドフィラー)含有のマイクロ溶融粒子とCNT単体含有のナノ溶融粒子を用いて、高い相乗効果の高効率伝熱ネットワーク構造を形成した高熱伝導性ポリマー系複合材料を開発するための研究を行うもので、強度特性を損なうことなく、高熱伝導性と優れた成形加工性を両立し、金属材料代替となるポリマー系放熱材料開発に資することを目的とする。

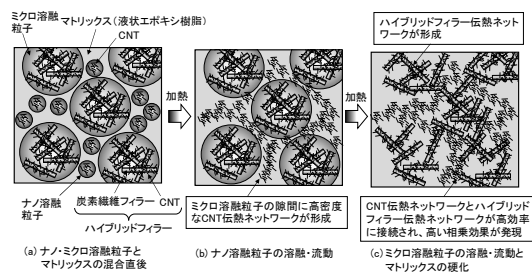


図1 高効率伝熱ネットワーク構造形成の過程

3. 研究の方法

(1) 供試材

複合材料のマトリックスは主剤にビスフェノールA型エポキシ樹脂エポコート828(三菱化学株式会社)、硬化剤に酸無水物HN-2000(日立化成株式会社)、硬化促進剤にイミダゾールエピキュアBMI12(三菱化学株式会社)を用い、それぞれの配合比は100:80:0.25とし、密度はそれぞれ1.17g/cm³、1.2g/cm³、1.08g/cm³である。ナノ・マイクロ溶融粒子のマトリックスは、それぞれ粉末状エポキシ樹脂YSLV-80XY(新日鐵化学株式会社)、およびYSLV-120TE(新日鐵化学株式会社)を用い、それぞれの溶融温度は80℃および120℃であり、密度は1.09g/cm³、1.07g/cm³である。マイクロフィラーは繊維径8μm、繊維長200μmの炭素繊維R-A301(帝人株式会社)、粒子換算径8μmの窒化ホウ素BN-GP(電気化学工業株式会社)を用いた。ナノフィラーは、繊維径150nm、繊維長8μmの多層カーボンナノチューブ(CNT)VGCF(昭和電工株式会社)、粒子換算径3~30μm、厚さ10nmのグラフェン(GE) iGurafen-Σ(株式会社アイテック)、繊維径2~4nm、繊維長200~400nmのアルミナナノワイヤー(ANW)551643(シグマアルドリッチジャパン株式会社)を用いた。炭素繊維、窒化ホウ素、CNT、グラフェン、アルミナナノワイヤーの密度は、それぞれ2.2g/cm³、2.26g/cm³、1.75g/cm³、2.2g/cm³、3.95g/cm³である。

(2) ハイブリッドフィラーの作製

まず、UV/O₃クリーナー(PC450, BioForce)でオゾン処理を行ったCNTまたは炭素繊維をエタノールとTETAを混合させた溶液中に投入し、60℃で1時間加熱・反応させた。その後、その混合物をろ過し、エタノールで洗浄し、室温・真空乾燥させた。次に、表面処理した炭素繊維をエタノール/主剤/硬化剤の混合液に入れ、60℃で1時間加熱し、炭素繊維にエポキシ樹脂をコーティングし、再度室温・真空乾燥を行った。最後に、エポキシ樹脂をコーティングした炭素繊維とオゾン処理したCNTをエタノール中に、それぞれ重量比2:1で混合し、炭素繊維表面にCNTを付着させ、室温・真空乾燥を行った。炭素繊維表面のCNT付着の有無は、走査型電子顕微鏡(SEM)(S400型、株式会社日立製作所)を用いて観察を行った。

(3) 溶融粒子の作製

ナノ・マイクロ溶融粒子は2通りの方法で作製した。1つ目の方法は、まず粉末状エポキシ樹脂とフィラーを遊星式ミキサーAR-250(株式会社シンキー)を用いて混合した。次に、ホットスターラーRSH-1DN(アズワン株式会社)を用いて、粉末状エポキシ樹脂を溶融温度より20℃高い温度で10min加熱して融解した。さらに、エポキシ樹脂とフィラーを完全に複合させるために、混合と

加熱を繰り返した。この方法を粉末法と呼ぶ。2つ目の方法は、まずホットスターラーを用いて、粉末状エポキシ樹脂を熔融温度より20°C高い温度で10min加熱することで溶解させた。次に、ナノフィラーは0.5g、マイクロフィラーは3gずつ投入し、遊星式ミキサーを用いて、投入毎に1min混合を行いながら規定量複合した。この方法を熔融法と呼ぶ。その後、混合物を取り出し、室温で12h冷却した。凝固した混合物をプラスチック微粉碎機 IMC-1A85(株式会社井元製作所)を用いて微粉碎し、1000 μm 、425 μm 、250 μm 、100 μm のふるいを用いて分級した。ナノ溶解粒子の粒径は100~250 μm 、マイクロ溶解粒子の粒径は425~1000 μm とした。

(4) 複合材料の作製

エポキシ樹脂にマイクロ・ナノフィラーをそのまま混合した複合材料の場合、遊星式ミキサーAR-250((株)シンキー)を用いて各材料を混合後、金型に流し込み、100°Cで2h、150°Cで4h加熱硬化させた。エポキシ樹脂にナノ・マイクロ溶解粒子を混合した複合材料の場合、遊星式ミキサーARE-310((株)シンキー)を用いて各材料を混合後、100°Cと130°Cで3min保持・30s搅拌した。その後、混合物を金型に流し込み、150°Cで5h加熱硬化させた。

(5) 溶解粒子の溶解挙動観察

ガラスシャーレにエポキシ樹脂を入れた後、溶解粒子を1粒投入し、60°Cで加熱しながら、溶け広がる様子を CCD カメラ VH5500(株式会社キーエンス)で観察した。画像処理より求めた溶解前の投影面積 S 、溶解後の投影面積 S' を用いて、次式のように広がり率 α を求めた。

$$\alpha = \sqrt{\frac{S'}{S}}$$

(5) 粘度・熱伝導率測定

硬化前の複合材料の粘度は、少量サンプルアダプターSC4-13RPを組み込んだB型粘度計DV-II+Pro(ブルックフィールド社)、音叉型振動式粘度計SV-100(株式会社エー・アンド・デイ)を用いて測定した。

硬化後の複合材料の熱伝導率は $\Phi 50 \times 15\text{mm}$ の円柱状試験片を対象に熱伝導率測定装置HC-110(英弘精機株式会社)を用いて定常法により測定した。

4. 研究成果

(1) ハイブリッドフィラー

図2にエタノール溶液に対し10wt%のエポキシ樹脂を入れた混合液で、エポキシ樹脂をコーティングした炭素繊維を用いて作製したハイブリッドフィラーを示す。炭素繊維が付着した部分がほとんど見られなかった。しかし、エポキシ樹脂がコーティングされた部分には、CNTの付着が確認できた。エポキシ

樹脂のコーティング量が増大することにより、さらなるCNTの付着が見込まれる結果が得られた。

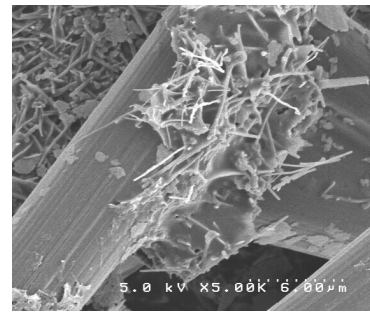


図2 ハイブリッドフィラーの表面観察結果

(2) CNTと炭素繊維を用いた複合材料

図3はナノ(CNT)溶解粒子の溶解挙動観察結果を示したもので、ナノ溶解粒子中のCNT体積分率 $V_f^N=0.1\text{vol}\%$ の場合である。ナノ溶解粒子のマトリックスはYSLV-80XYであるが、60°Cまで加熱するとナノ溶解粒子は大きく溶け広がった。

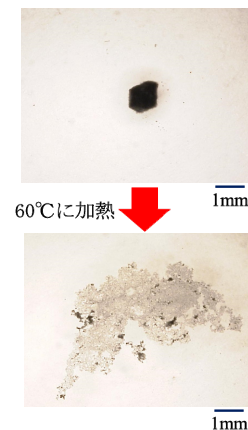


図3 ナノ溶解粒子の溶解挙動観察結果

図4にナノ(CNT)溶解粒子の広がり率 α とナノ溶解粒子中のCNT体積分率 V_f^N の関係を示す。 $V_f^N=0.05\text{vol}\%$ の場合、ナノ溶解粒子は溶け広がり、 α は約2.9となった。また、 $V_f^N=0.1\text{vol}\%$ の場合、 α は $V_f^N=0.05\text{vol}\%$ の場合に比べて小さくなり、約2.6となった。さらに、 $V_f^N=0.3\text{vol}\%$ 以上の場合、 α はほぼ1となり、ナノ溶解粒子は溶け広がらなくなった。これは、 V_f^N の増大に伴い、ナノ溶解粒子中のCNTの絡まり合いが強くなったためと考えられる。予想以上に溶け広がらなかったため、複合材料硬化時に搅拌工程を設けることとした。

図5はナノ(CNT)・マイクロ(炭素繊維)溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料およびCNT/マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料の粘度 η^{exp} に及ぼす複合材料中のマトリックスに対するCNT体積分率 V_f^{CNT} の影響を示したもので、複合材料中のマイクロ溶解粒子体積分率 $V_f^{\text{MF}}=40\text{vol}\%$ 、マイクロ溶解粒子中の炭素繊維体積分率 $V_f^{\text{M}}=50\text{vol}\%$ とした場合である。なお、

ナノ・マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料の場合、 $V_f^N=10\text{vol}\%$ として、複合材料中のナノ溶解粒子の体積分率 V_f^{NF} を変化させることで V_f^{CNT} を変化させた。また粘度測定はB型粘度計で行った。 η^{exp} は V_f^{CNT} の増大に伴い増大した。また、ナノ・マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料の η^{exp} は、CNT/マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料の結果に比べて低下した。CNTを溶解粒子化することで、粘度上昇の抑制効果が現れた。

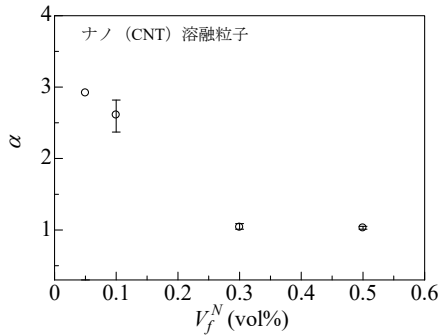


図4 ナノ溶解粒子の広がり率とナノ溶解粒子中のCNT体積分率の関係

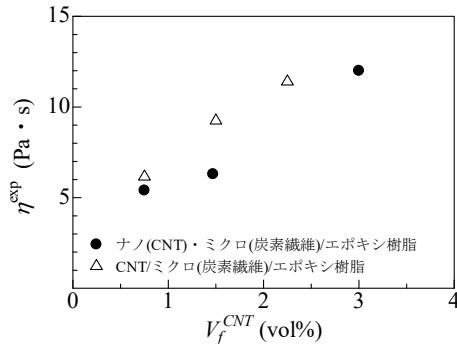


図5 複合材料の粘度とナノ溶解粒子中のCNT体積分率の関係

図6は、同じ粘度となるように V_f^{CNT} を調整したナノ(CNT)・マイクロ(炭素繊維)溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料とCNT/マイクロ(炭素繊維)溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料の熱伝導率 λ^{exp} を示したもので、 $V_f^M=40\text{vol}\%$ 、 $V_f^M=50\text{vol}\%$ 、 $V_f^{NF}=24\text{vol}\%$ 、 $V_f^N=10\text{vol}\%$ の場合である。また、 90°C および 130°C で3min保持後3min攪拌して加熱硬化した。ナノ・マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料の熱伝導率は、CNT/マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料の結果に比べて低下した。

溶解粒子を用いた複合材料の熱伝導率が低下する原因を解明するため、各種エポキシ樹脂単体の熱伝導率を測定した。図7に各種エポキシ樹脂の熱伝導率を示す。主剤、硬化剤、硬化促進剤の配合比は100:80:0.25とした。複合材料のマトリックスに用いたエポコート828が最も熱伝導率が高く、溶解粒子のマトリックスに用いたYSLV-80XY、YSLV-120TEはエポコート828に比べて熱伝導率が低くなった。

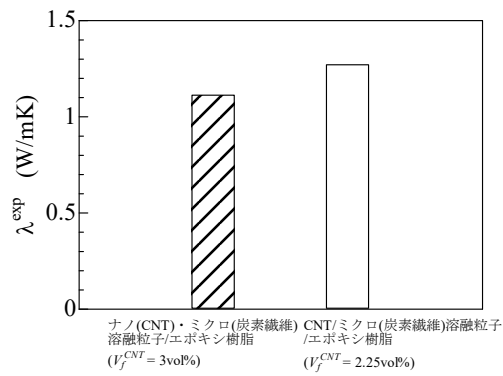


図6 ナノ(CNT)・マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料とCNT/マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料の熱伝導率

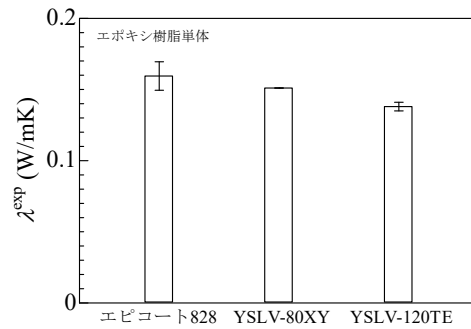


図7 各種エポキシ樹脂単体の熱伝導率

図8は各種エポキシ樹脂と炭素繊維の複合材料の熱伝導率を示したもので、複合材料中の炭素繊維体積分率 $V_f^C=15\text{vol}\%$ の場合である。ナノ溶解粒子のマトリックスに用いたYSLV-80XYの複合材料が最も低い熱伝導率を示した。従って、ナノ・マイクロ溶解粒子を用いた複合材料の熱伝導率は、エポコート828だけを用いた複合材料の熱伝導率に比べて低くなるのが予想されるため、溶解粒子を用いない場合は、エポコート828、YSLV-80XY、YSLV-120TEを同じ配合量で混合した混合エポキシ樹脂を用いて複合材料を作製することとした。

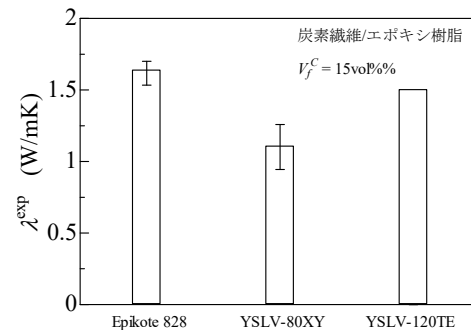


図8 炭素繊維/エポキシ樹脂複合材料の熱伝導率

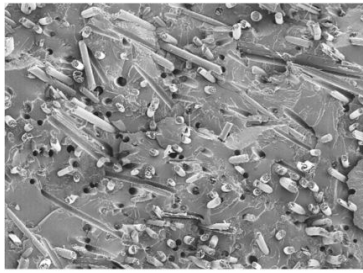
図9に炭素繊維/エポコート828複合材料と炭素繊維/YSLV-80XY複合材料の破断面のSEM観察結果を示す。炭素繊維/エポコート828複合材料の場合に比べて、炭素繊維/YSLV-80XY複合材料の破断面には、多くの繊維

が引き抜けた跡が観察された。従って、YSLY-80XY と炭素繊維の界面接着性が悪いいため、界面熱抵抗が増大し、複合材料の熱伝導率が低下したと考えられる。



100μm

(a) 炭素繊維/エピコート 828 複合材料



100μm

(b) 炭素繊維/YSLY-80XY 複合材料

図 9 炭素繊維/エポキシ樹脂複合材料の破面観察結果

図 10 は同程度の粘度を有するナノ・マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料と CNT/炭素繊維/混合エポキシ樹脂複合材料の熱伝導率を示したもので、 $V_f^{MF} = 40\text{vol}\%$, $V_f^M = 50\text{vol}\%$, $V_f^{NF} = 24\text{vol}\%$, $V_f^N = 10\text{vol}\%$, $V_f^C = 20\text{vol}\%$, $V_f^{CNT} = 3\text{vol}\%$ の場合である。なお、混合エポキシ樹脂は、ナノ・マイクロ溶解粒子を用いた場合と同じマトリックスとなるようにエピコート 828, YSLV-80XY, YSLV-120TE を配合したエポキシ樹脂である。複合材料の熱伝導率 λ^{exp} は溶解粒子を用いることで約 2 倍に増大した。これは、溶解粒子がマトリックス中に広く分散し、溶解したことで、CNT と炭素繊維が互いに接触しながら効果的な伝熱ネットワークを形成したためと考えられる。

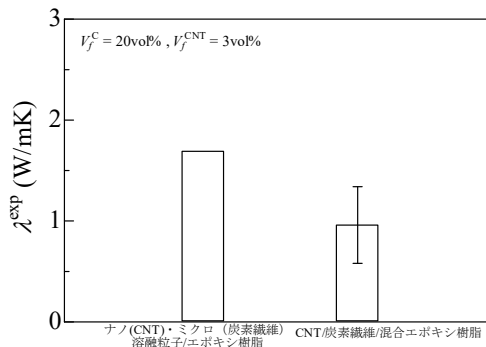


図 10 ナノ(CNT)・マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料と CNT/炭素繊維/混合エポキシ樹脂複合材料の熱伝導率

(2) GE と炭素繊維を用いた複合材料

図 11 は 同程度の粘度を有するナノ(CNT)・マイクロ(炭素繊維)溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料とナノ(GE)・マイクロ(炭素繊維)溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料の熱伝導率を示したもので、 $V_f^{MF} = 40\text{vol}\%$, $V_f^M = 50\text{vol}\%$, $V_f^{NF} = 24\text{vol}\%$, $V_f^N = 10\text{vol}\%$, $V_f^C = 20\text{vol}\%$, $V_f^{CNT} = 3\text{vol}\%$, マトリックス中の GE 体積分率 $V_f^{GE} = 3\text{vol}\%$ の場合である。ナノ(GE)・マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料の熱伝導率は、ナノ(CNT)・マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料に比べて高くなった。これは、CNT に比べて分散性の良い GE が広範囲に局所凝集による伝熱ネットワークを形成したためと考えられる。

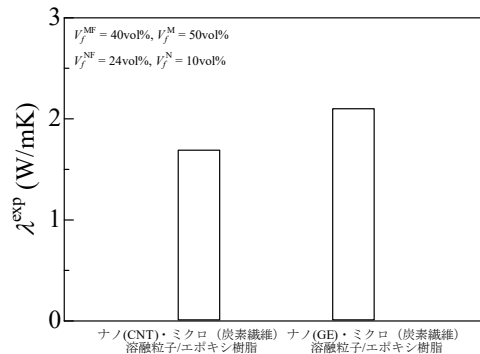


図 11 ナノ(CNT)・マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料とナノ(GE)・マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料の熱伝導率

図 12 はナノ(GE)・マイクロ(炭素繊維)溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料と GE/炭素繊維/混合エポキシ樹脂複合材料の熱伝導率と粘度を示したもので、 $V_f^{MF} = 40\text{vol}\%$, $V_f^M = 50\text{vol}\%$, $V_f^{NF} = 24\text{vol}\%$, $V_f^N = 15\text{vol}\%$, $V_f^C = 20\text{vol}\%$, $V_f^{GE} = 3.6\text{vol}\%$ である。ナノ(GE)・マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料の熱伝導率は、GE/炭素繊維/混合エポキシ樹脂複合材料の結果に比べて少し高くなった。また、粘度は同程度の値を示した。

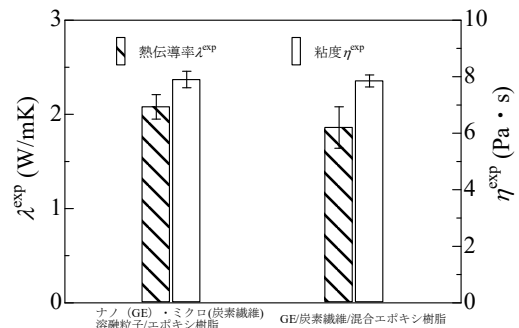


図 12 ナノ(GE)・マイクロ溶解粒子/エポキシ樹脂複合材料と GE/炭素繊維/混合エポキシ樹脂複合材料の熱伝導率と粘度

(3) ANW と窒化ホウ素を用いた複合材料

図 13 はナノ(ANW)・マイクロ(窒化ホウ素)溶

融粒子/エポキシ樹脂複合材料と ANW/窒化ホウ素/混合エポキシ複合材料の熱伝導率と粘度を示したもので、 $V_f^{MF}=40\text{vol}\%$ 、 $V_f^M=50\text{vol}\%$ 、 $V_f^{NF}=24\text{vol}\%$ 、 $V_f^N=10\text{vol}\%$ 、複合材料中の窒化ホウ素体積分率 $V_f^{BN}=16\text{vol}\%$ 、マトリックス中の ANW 体積分率 $V_f^{ANW}=7.2\text{vol}\%$ の場合である。融融粒子を用いることで、粘度が低下し熱伝導率が向上した。これは融融粒子による粘度上昇抑制効果と、高効率な伝熱ネットワークが形成されたためと考えられる。また、GE と炭素繊維の組み合わせの場合に比べて、融融粒子による粘度抑制効果が高くなった。

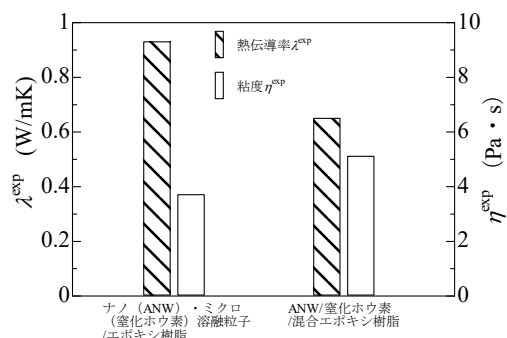


図 13 ナノ (ANW)・マイクロ融融粒子/エポキシ樹脂複合材料と ANW/窒化ホウ素/混合エポキシ樹脂複合材料の熱伝導率と粘度

(4) まとめ

得られた結果より、以下の結論を得た。

- ① ハイブリッドファイラーの試作を行った結果、エポキシ樹脂が十分にコーティングされている部分には、CNT が凝集して付着している様子が観察できた。
- ② 融融粒子は溶け広がりにくいことが明らかとなったが、複合材料硬化時に攪拌工程を設けることで、この問題を解決できた。
- ③ 融融粒子のマトリックスに用いたエポキシ樹脂は、炭素繊維との接着性が悪く、複合材料の熱伝導率を低下させる原因となった。
- ④ 各種のナノフィラーとマイクロフィラーの組み合わせにおいて、融融粒子を用いた複合材料の高熱伝導率と低粘度の両立が示され、融融粒子の優位性を確認することができた。

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)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 竹内亮太, 真田和昭, 進藤裕英, ナノ・マイクロ融融フィラーを用いたポリマー系複合材料の熱伝導率と成形加工性, 日本機械学会北陸信越支部 第 51 期総会・講演会, 2014 年 3 月 8 日, 富山県立大学 (富山・射水市)
- ② 真田和昭, 竹内亮太, 加門智, ミクロ・ナ

ノ融融フィラーによる高熱伝導率と易成形性を両立したポリマー系複合材料の開発, フィラー研究会第 23 回フィラーシンポジウム, 2015 年 11 月 19・20 日, ホテルグランテラス富山 (富山・富山市)

- ③ 中後卓也, 真田和昭, 熱伝導性フィラー高充填融融粒子を用いたポリマー系複合材料の熱伝導率と成形加工性, 日本機械学会北陸信越支部第 45 回学生員卒業研究発表講演会, 2016 年 3 月 4 日, 信州大学 (長野・長野市)
- ④ Kazuaki Sanada, Ryouta Takeuchi and Satoru Kamon, Thermal Conductivity and Processability of Polymer Composites with Nano- and Micro-fusible Fillers, ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials, 26-30th June 2016, Munich (Germany) (発表予定)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

真田 和昭 (SANADA, Kazuaki)
富山県立大学・工学部・准教授
研究者番号: 20363872