エラストマー系複合材料の 微視構造設計と高熱伝導化

真 田 和 昭

Microstructural Design and Enhancement of Thermal Conductivity of Elastomer Composites

Kazuaki Sanada (Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University, 5180 Kurokawa, Imizu-shi, Toyama 939-0398, Japan) sanada@pu-toyama.ac.jp

Thermally conductive polymer composites offer new possibilities for the thermal management in electronic devices. An approach of current interest to improve the thermal conductivity of polymer composites is the addition of high thermally conductive fillers with different shape and size. This paper described an overview of the microstructural design techniques for polymer composites with high thermal conductivity, and recent progress and advances that have been made on the enhancement of thermal conductivity of elastomer composites.

(Received on September 14, 2017)

Key Words : Microstructural Design, Close-packed Structure, Elastomer Composite, Thermal Conductivity

1. は じ め に

近年、電子機器等における放熱対策が重要な技術課題となり、高熱伝導性ポリマー系複合材料の活用が期待されている。高熱伝導性を発現させるためには、フィラーの観点から、できるだけ熱伝導率の高いフィラーを選定することが必須である。また、微視構造設計の観点から、従来技術として、フィラーの高充填技術があり、フィラーの粒度分布制御により、最密充填構造を形成して、フィラー充填による粘度上昇を抑制することが重要となる。また、最近の技術として、スケールの異なる多種多様な形状のフィラーをハイブリッド化し、少量のフィラーで材料内部に熱の伝わる経路（伝熱ネットワーク）を効率良く形成する技術が注目されている。ここでは、熱伝導性フィラーの選定、フィラー充填系の粘度とフィラー粒度分布の関係、フィラー最密充填理論とコンピューターシミュレーションを活用した微視構造設計について解説し、マトリックスにシリコーン樹脂を用いたエラストマー系複合材料の高熱伝導化に関する研究事例について紹介する。

2. 熱伝導性フィラーの選定

Table 1に代表的な熱伝導性フィラーを示す^{1, 2)}。熱伝導性フィラーは、絶縁性、導電性に大別される。絶縁性の熱伝導性フィラーとしては、アルミナ、マグネシア、シリカ等の酸化物系、窒化ホウ素、窒化ケイ素等の窒化物系等に分類され、窒化物系の熱伝導率は、酸化物系の場合に比べて高い物質が多い。導電性の熱伝導性フィラーとしては、黒鉛、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素系、金、銀、銅、アルミニウム等の金属系等に分類される。導電性の熱伝導性フィラーの熱伝導率は、絶縁性の熱伝導性フィラーの場合に比べて、非常に高い物質が多い。また、熱伝導性フィラーの熱伝導率は、物質の純度に強く影響を受けたり、強い異方性を有していたりするので、選定には

真田 和昭；富山県立大学工学部機械システム工学科（〒939-0398 富山県射水市黒河5180）准教授。博士（工学）。平成11年、東北大学大学院工学研究科材料加工学専攻博士課程修了。同年、日立製作所日立研究所入社。平成15年、富山県立大学工学部 講師。平成21年、富山県立大学工学部 准教授。平成29年、富山県立大学工学部 教授。現在に至る。専門は、複合材料工学。

Table 1 Thermal conductivity of materials

Insulator		Electric conductor	
Materials	Thermal conductivity /W·(mK) ⁻¹	Materials	Thermal conductivity /W·(mK) ⁻¹
Aluminum oxide (Al ₂ O ₃)	20	Carbon	~ 2,000
Magnesium oxide (MgO)	40	Carbon nanotube	3,000
Beryllium oxide (BeO)	250		~ 6,000
Crystalline silica (SiO ₂)	10	Gold	320
Fused silica (SiO ₂)	1.3	Silver	430
Boron nitride (BN)	> 200 (In-plane)	Copper	400
Aluminum nitride (AlN)	70 ~ 270	Aluminum	240
Silicon carbide (SiC)	270	Silicon	160
Silicon nitride (Si ₃ N ₄)	30 ~ 80		
Diamond (C)	2,000		

注意が必要である。

熱伝導性フィラーの形状は、無定形粒状・球状、繊維状、板状に大別できる。熱伝導性フィラーの形状により複合材料の熱伝導率向上の効果に違いが現れ、繊維状が最も効果が高く、板状、球状の順に効果がある¹⁾。これは、伝熱ネットワークを効率的に形成できるか否かに関連していると考えられる。

近年、カーボンナノチューブ (CNT) が導電性の熱伝導性フィラーとして注目されている (Figure 1)。CNTは、炭素原子が六角形に結合した六方格子で構成されるグラフェンシートが管状になった物質で、直径数nm ~ 15 nm、長さ数10 nm ~ 1 μmの高アスペクト比を有しており、グラフェンシートの層数により単層カーボンナノチューブ (single-walled nanotube, SWNT)、多層カーボンナノチューブ (multi-walled nanotube, MWNT) と分類される。CNTの熱伝導率は、実験的理論的に評価されているが、欠陥の存在状態等により大きく異なる。また、最近では、ゾルゲル法を用いてMWNT-シリカのコアシェル構造を形成することで、高熱伝導性と絶縁性を両立したMWNT

が開発されている³⁾。

絶縁性の熱伝導性フィラーとしては、板状の窒化ホウ素 (BN) が注目されている (Figure 2)。BNの熱伝導率は、強い異方性を有し、面内方向の熱伝導率が厚さ方向の熱伝導率に比べて非常に高いため、BNの面内方向と熱の流れる方向を一致させるための配向制御技術が多数検討されている。また、BNを造粒して熱伝導率の等方化を図った製品も開発されている。さらに、桑原ら⁴⁾はBNナノチューブを開発している。BNナノチューブは、直径30 ~ 100 nm、長さ数μmとCNTと同様な形状を有し、熱伝導率が約3000 W/mKと非常に高い。また、BNナノチューブの表面は、ポリマーとの親和性が高いと考えられており、複合材料の熱伝導率の顕著な向上が期待される。

3. フィラーの高充填技術

3.1 フィラー充填系の粘度とフィラー粒度分布との関係

フィラーは多様な粒度分布を有しているため、フィラー充填系の粘度とフィラー粒度分布との関係を解明することは、非常に重要である。そこで、Farris⁵⁾は単成分粒子充填系の粘度測定結果を用いて、多成分粒子充填系の粘度を予測する理論を提案している。Figure 3はFarrisの提案した理論を用いた2成分 (粗粒子・微粒子) 粒子充填系の粗粒子配合割合を変化させた場合の相対粘度の計算結果を示したもので、Farrisが報告している単成分粒子充填系の粘度測定結果を用いた場合である。なお、Farrisの理論は、微粒子の粒径が粗粒子の粒径の1/10以下、溶媒中でお互いに影響を及ぼさないと仮定したもので、定量的に粒子の粒径を考慮することはできない。Figure 3より、全粒子の体積分率が0.4程度までは粗粒子の配合割合を変化させても相対粘度に大きな変化はないが、全粒子の体積分率が0.5以上になると、相対粘度は粗粒子の配合割合の影響を強く受けるようになり、粗粒子の配合割合が0.6 ~ 0.7付近で相対粘度は最小値を示す。

3.2 フィラー最密充填理論とコンピューターシミュレーションを活用した微視構造設計

Milewski⁶⁾は、粒径の異なる2種類の球状フィラー (微

Fig. 1 Photograph of carbon nanotubes

Fig. 2 Photograph of boron nitride

Fig. 3 Relative viscosity versus fraction of coarse filler of bimodal system

粒子・粗粒子)を組み合わせた場合の最密充填構造について、実験的に検討した。その結果、粗粒子の配合割合が0.7付近で最も隙間が小さくなり、その組み合わせでの最密充填構造を形成した。この微粒子と粗粒子の配合割合は、Farrisの報告結果とも一致している。つまり、最密充填構造を形成することで、最も粘度が低くなると考えることができる。

これまでフィラー充填系の最密充填構造を見出すための様々な理論的手法が提案されているが、ほとんどが球状フィラーに限定された手法である。最近では、コンピューターシミュレーションを用いて、様々な形状・大きさのフィラーの組み合わせに対する最密充填構造を比較的容易に見出すことができる⁷⁾。現在、本研究室では、インテリジェンス社のMacroPacおよびMSCソフトウェア(株)のDigimatに実装されたDigimat-FEモジュールを用いている。これらのソフトウェアでは、モンテカルロシミュレーション手法を用いて、フィラーをランダムに配置した微視構造を構築することができる。特に、Digimat-FEモジュールでは、球状、円盤状、プリズム状、うねりを有する繊維状等の多様な形状のフィラーを考慮した最密充填構造を見出すことができ、構築した微視構造を有限要素解析し、物性値を評価することも可能である。

4. 高熱伝導性エラストマー系複合材料の開発事例

柔軟性と高熱伝導性の両立を目指して、シリコーン樹脂をマトリックスとしたエラストマー系複合材料の高熱伝導化を検討した。

4.1 実験方法

本研究では、マトリックスとして、富田マテックス(株)の2液性シリコーン樹脂を用い、比重は0.97である。また、マイクロフィラーとして、タルク、アルミナ、窒化ホウ素を用いた。Table 2に日本タルク(株)のタルク (MS-P, SG-95), デンカ(株)の窒化ホウ素 (SP-2) の形状、平均粒径、比重を示す。また、Figure 4に走査型電子顕微鏡 (SEM)

で得られたタルク、窒化ホウ素の外観写真を示す。Table 3に住友化学(株)のアルミナ (AA-3), デンカ(株)のアルミナ (DAW-45, DAW-10, DAW-05) の形状、平均粒径、比重を示す。また、Figure 5にSEMで得られたアルミナの外観写真を示す。なお、平均粒径はレーザー回折式粒度分布測定装置で得られたメジアン径D50の値である。

フィラーは事前に200℃で乾燥させて室温まで冷却した。その後、自転公転式ミキサー (株)シンキー, AR-250)を用いて、シリコーン樹脂とフィラーを混合し、25℃で90 min硬化させて、厚さ6 mmおよび12 mmの複合材料平板を作製した。複合材料平板を30×30 mmに加工し、熱伝導率測定用試験片とした。なお、フィラー添加の影響

Table 2 Shape and particle size of talc and boron nitride

Materials	MS-P (Talc)	SG-95 (Talc)	SP-2 (Boron nitride)
Shape	Platelet	Platelet	Platelet
Average particle size D50 (μm)	13.4	1.8	3.7
Specific gravity	2.78	2.78	2.34

MS-P

SG-95

SP-2

Fig. 4 Photographs of talc and boron nitride powders

Table 3 Shape and particle size of alumina

Materials	AA-3 (Alumina)	DAW-45 (Alumina)	DAW-10 (Alumina)	DAW-05 (Alumina)
Shape	Irregular	Spherical	Spherical	Spherical
Average particle size D50 (μm)	3.7	43.6	7.7	4.3
Specific gravity	3.98

AA-3

DAW-05

DAW-10

DAW-45

Fig. 5 Photographs of alumina powders

によりシリコン樹脂が硬化しにくくなる場合があったため、硬化するまで温度・時間を調整した。複合材料の熱伝導率は、同じ種類の厚さの異なる試験片を用いて、定常法により求めた。2枚の温度・熱流束センサーで試験片上下面をはさみ、ヒーターで試験片上面を加熱し、試験片下面を空冷しながら、試験片上下間の熱流束、温度差が定常状態になるまで静置した。実験で得られる複合材料の熱伝導率は、次式より求めた。

$$\lambda = \frac{t_1 - t_2}{\frac{\Delta T_1}{q_1} - \frac{\Delta T_2}{q_2}} \quad (1)$$

ここで、 q_1 、 ΔT_1 は厚さ t_1 の試験片を用いて得られた熱流束および温度差、 q_2 、 ΔT_2 は厚さ t_2 の試験片を用いて得られた熱流束および温度差である。熱伝導率測定装置の測定精度の確認は、熱伝導率が既知であるパイレックスガラス (1.088 W/mK) を用いて行い、5%以内の誤差であった。

4.2 解析方法

MacroPacを用いて形状・大きさの異なるマイクロフィラーを組み合わせた場合の最密充填構造を見出した。決まった大きさのユニットセル中に、フィラー同士が接触しないように、ランダムにフィラーの配置を繰り返して微視構造を構築していった。フィラーの配置に失敗した回数が50,000に達したとき、フィラーの配置を停止し、その微視構造を最密充填構造とした。

4.3 結果および考察

4.3.1 ミクロフィラーの種類の影響

Figure 6にタルク (MS-P, SG-95) を用いた複合材料の熱伝導率とフィラー体積分率の関係を示す。複合材料の熱伝導率は、フィラー体積分率20 vol%まではほぼ直線状に増大したが、フィラー体積分率20 vol%を超えると、粘度が高くなり、分散性が悪くなるため、熱伝導率が増大しにくくなった。また、SG-95を用いた複合材料の熱伝導率は、MS-Pを用いた複合材料の結果に比べて、少し高くなる傾向を示した。

Fig. 6 Thermal conductivities of MSP and SG-95 composites versus filler volume fraction

Figure 7にフィラー体積分率18.9 vol%のタルク (MS-P, SG-95) とアルミナ (AA-3) を用いた複合材料の熱伝導率を示す。同じフィラー体積分率では、タルクを用いた複合材料の熱伝導率は、アルミナを用いた複合材料の結果に比べて、高くなる傾向を示した。これは、タルクの熱伝導率は10 W/mK (面内) 程度、アルミナの熱伝導率は30 W/mK程度であるが、タルクの形状が平板状を有しており、伝熱経路が形成されやすくなっているためと考えられる。

Figure 8は窒化ホウ素 (SP-2) を用いた複合材料の熱伝導率とフィラー体積分率の関係を示したもので、タルク (MS-P) の結果と比較している。窒化ホウ素を用いた複合材料の熱伝導率は、タルクを用いた複合材料の結果とはほぼ同様の値を示した。タルクは窒化ホウ素に比べて安価であるので、低コストの高熱伝導性フィラーとして有効であると考えられる。

4.3.2 ミクロフィラーの組み合わせの影響

MacroPacを用いてマイクロフィラーを組み合わせた場合における最密充填構造となる配合割合と最大フィラー体積分率を求めた。Table 3および4に解析で得られた各種マイクロフィラーの配合割合と最大フィラー体積分率を示す。また、Figure 9に各種マイクロフィラーの充填状況を示す。

Fig. 7 Thermal conductivities of MS-P, SG-95 and AA-3 composites with 18.9 vol% filler volume fraction

Fig. 8 Thermal conductivities of SP-2 and MS-P composites versus filler volume fraction

Table 4 Theoretical maximum packing conditions for various hybrid composites

Composites	Composition / vol%			Maximum filler volume fraction / vol%
	MS-P	SG-95	AA-3	
MS-P/SG-95	44.42	55.58	—	34.01
SG-95 / AA-3	21.15	—	78.85	39.62
MS-P/AA-3	41.64	—	58.36	36.37
MS-P/AA-3/SG-95	34.60	16.84	48.56	43.61

Composites	Composition / vol%				Maximum filler volume fraction / vol%
	MS-P	DAW-05	DAW-10	DAW-45	
MS-P/DAW-05	44.22	55.78	—	—	31.49
DAW-10/DAW-45	—	—	36.17	63.83	51.68

Table 5 Thermal conductivities for various hybrid composites

Composites	Filler volume fraction / vol%	Thermal conductivity / W · (mK) ⁻¹
MS-P/SG-95	18.9	0.64
SG-95/AA-3	14.8	0.39
MS-P/AA-3	15.7	0.41
	29.5	0.68
MS-P/DAW-05	36.0	0.82
DAW-45/DAW-10	50.0	1.04
MS-P/AA-3/SG-95	16.1	0.44

Fig. 9 Close-packed structures of various hybrid composites

なお、マイクロフィラーは平均粒径を粒径とする単成分フィラーであると仮定した。平板状フィラーと球状フィラーを組み合わせた場合の最大フィラー体積分率は、平板状フィラーだけを組み合わせた場合の結果に比べて、高くなる（フィラーが高充填できる）傾向があり、球状フィラーである DAW-10 と DAW-45 の組み合わせでは、最大フィラー体積分率が 52% となった。

解析で得られた配合割合を用いて各種マイクロフィラーを組み合わせた場合の複合材料を作製し、熱伝導率を測定した。Table 5 に実験で得られた各種マイクロフィラーを組み合わせた場合の複合材料の熱伝導率を示す。DAW-45/DAW-10 の組み合わせで、フィラー体積分率 50 vol% の場合、複合材料の熱伝導率は 1.04 W/mK となった。また、MS-P/DAW-05 の組み合わせで、フィラー体積分率 36 vol% の場合、複合材料の熱伝導率は 0.82 W/mK であった。さらに、フィラー体積分率 16.1 vol% の MS-P/AA-3/SG-95 は、粘度が低く、さらにフィラー体積分率を高くすることが可能であった。平板状のフィラーと球状のフィラーを組み合わせる（ハイブリッド化）ことで、熱伝導性と成形加

工性を両立できることが明らかとなった。

5. お わ り に

熱伝導性フィラーの選定、フィラー充填系の粘度とフィラー粒度分布の関係、フィラー最密充填理論とコンピューターシミュレーションを活用した微視構造設計について解説し、シリコン樹脂をマトリックスとしたエラストマー系複合材料の高熱伝導化に関する研究事例を紹介した。フィラーの粒度分布制御による高充填化技術は、工業的に優位性のある高熱伝導化技術であるが、さらに高い熱伝導率を複合材料へ付与するためには、コンピューターシミュレーションの活用による高度なフィラーのハイブリッド化技術の開発が今後ますます重要になると予想される。

References

- 1) Souma, I.: "Filler Data Katsuyou Book", Kougyou Chousa Kai, p.14-18 (2004)
- 2) Kawano, M.: *Plastics age*, **53**, 91 (2007)
- 3) Cui, W.; Du, F.; Zhao, J.; Zhang, W.; Yang, Y.; Xie, X.; Mai, Y.W.: *Carbon*, **49**, 495 (2011)
- 4) Kuwahara, H.: *Funsai*, **53**, 25 (2010)
- 5) Farris, R.J.: *Transactions of the Society of Rheology*, **12** (2), 281 (1968)
- 6) Milewski, J.V.; Katz, H.S.: "Handbook of reinforcements for plastics", Van Nostrand Reinhold Company Inc., p.14-33 (1987)
- 7) Sanada, K.; Tada, Y.; Shindo, Y.: *Composites: Part A*, **40**, 724 (2009)

日本語表記参考文献

- 1) 相馬 勲：フィラーデータ活用ブック，工業調査会，p.14-18 (2004)
- 2) 川野 正人：プラスチックエージ，**53**，91 (2007)
- 4) 桑原 広明：粉碎，**53**，25 (2010)