接触熱抵抗の低減を志向した新規熱伝導性複合材料の 開発

東京理科大学 工学部工業化学科

上谷 幸治郎

1. はじめに

現在、電子機器や各種機械類において温度制御や放熱などの熱マネジメントがますます重要 となっている。中でも、熱輸送を担う伝熱部材の高機能化が不可欠であるが、伝熱部材は絶縁 性の高弾性固体であり、部材を接合した界面は固体同士の点接触となるため接触熱抵抗が極め て大きく、伝熱の妨げとなる。そのため、部材の界面を予め厳密に設計し、変更・拡張不可と するバックキャスト型熱設計が一般的である。例えば、発熱表面からヒートシンクに熱を速や かに移動させるためには、柔らかく密着しながら熱伝導させる熱界面材料が重要な役割を果た す。しかし、このような部材の増加とバックキャスト型の設計方法は、デバイスの設計自由度 を大きく減少させ、駆動性能をも制約する原因となっていた。すなわち、ボトムアップ型の熱 設計を可能にするためには、放熱にかかる材料面積や体積を発熱量に応じて増減できる伝熱材 料が重要となると考えられる。

これまで、自己修復性材料をマトリクスに用いた複合材料において、切断と熱溶融による再 形成のサイクルを経て伝熱性を回復することが報告されている。例えば、ポリジメチルシロキ サン系自己修復エラストマー中に窒化ホウ素ナノシートを 30 wt%複合した材料は、細かく切 断したのち加熱溶融により自己修復して形状を再成形し、熱伝導率がおよそ 1.34 W/mK から 1.16 W/mK に回復すると報告されている¹。このような加熱溶融による再成形によって当初の 伝熱性を回復する自己修復材料の報告例が見られる²⁻³が、この修復方式では元の部材形状が 維持されず、デバイスの設計自由度を向上することが難しい。この難点を解消するためには、 部材を切断した後に修復助剤や動力を要さず、また再成形を経ずに再接着可能となり、併せて 接触部の熱抵抗を低減することで伝熱性を回復する新奇な接着性伝熱材料の開発が重要とな る。

これまで、短く裁断した炭素繊維をセルロースナノファイバー(CNF)懸濁液と複合するこ とで水系に分散させ、伝熱異方性を有する複合材料が形成されている⁴。そこで本研究では、 セルロースを分散助剤に活用しながら炭素繊維と自己修復性マトリクスとの複合技術を開拓 し、得られる材料の切断前後における熱伝搬特性について解析を実施した。

2. CNF を分散助剤に用いた 3 成分複合材料の形成

今回、ピッチ系炭素繊維を1mm長さに裁断した短繊維をフィラーとして用い、表面サイジ ング剤の一部(炭素繊維重量比およそ1.4 wt%)を熱処理によって除去した(図1a)。得られ た繊維を自己修復性マトリクスに10 wt%分添加し、複合性を確認したところ、長時間静置す ると炭素繊維が沈降し、均一な懸濁状態でなくなることが判明した。炭素繊維単独では分散安 定性に乏しく、マトリクス中に長時間分散させるためには助剤が必要である。また、炭素繊維 の複合直後に自己修復性マトリクスを紫外線照射によって硬化させることで、固形の複合物が



図 1.3 成分複合材料の製造。(a) TGA により求めた熱処理によるサイジング剤の除去量、(b) CNF 懸濁液中での炭素繊維の様子、(c) CNF/炭素繊維複合懸濁液の 3D パターニングの様子、 (d) 3D パターニングにより形成した炭素繊維 CNF 複合ゲル、(e)凍結乾燥した炭素繊維 CNF 複 合クライオゲル、(f)クライオゲルを自己修復性マトリクスに含浸複合させた3成分複合材料、 (g)デジタルマイクロスコープによる複合材料表面の様子、(h)デジタルマイクロスコープ画像 (g)を基に求めた炭素繊維の配向角度分布。パターニング方向(画像(g)における左右方向)を 0° 方向と規定した。

得られることが確認された。この結果を受けて、炭素繊維の安定的な分散を期するため CNF との複合化について検討した。

スギ木粉を1%の亜塩素酸ナトリウム水溶液により漂白処理し、得られたパルプに対して 2,2,6,6,-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) 触媒を用いて酸化処理することで、セルロース の6位の水酸基をカルボキシ基に変換した TEMPO 酸化パルプを調製した。得られたパルプを 高速ブレンダーにより撹拌解繊することで、TEMPO 酸化 CNF 水懸濁液を調製した。この CNF 懸濁液を 0.7 wt%に濃縮し、1 mm 長さの炭素繊維を添加して複合懸濁液とした。この時、CNF と炭素繊維の乾燥重量比を 2:7 とし、できるだけ CNF の配合比が少なくなるようにした。其 の結果、図 1b に示すように複合懸濁液は安定化し、長時間静置しても炭素繊維が沈降する様 子は見られなかった。この複合懸濁液は高粘性を維持しており、ピペットチップのような細い ノズルから吐出しながら3軸に移動させることで3次元(3D)パターニングすることが可能 であり(図1c)、既報⁴と同様にして炭素繊維を一方向に配向することができた。3Dパターニ ング後に形成されたゲルは、図 1dのように自立的に形状を保持しており、これを凍結乾燥す ることで水分を除去したクライオゲルを形成した(図1e)。この時、外形の寸法があまり変化 しなかったことから、CNF や炭素繊維のフィラー骨格構造はある程度維持されており、水分 のみを除去することができたと考えられる。フィラーの骨格構造を形成した後に、自己修復性 マトリクスを含浸注入することで、図 1fのように炭素繊維が分散した状態で 3 成分複合材料 を形成することが出来た。複合材料中では炭素繊維の配向構造が維持されており(図1g)、お よそ 62%の繊維が 0±10°の角度範囲に配向していることが示唆される。この配向性は、CNF 懸 濁液中に分散させた炭素繊維の場合 ⁴に比べてやや低いが、これは 3D パターニング時にノズ ル詰まりを回避して連続的に吐出するため、ノズル径やパターニング間隔を拡大したためと考 察される。また、吐出後に速やかに硬化させたが、硬化までに若干の流動が生じたことも一員 であろう。

3.3 成分複合材料の切断・接着に伴う伝熱性



図2.3 成分複合材料の自己修復後の伝熱性評価。(a)10 mm × 45 mm に整形した複合材料を 中央で切断し、同じ部位で接着させて 24 時間保持したものを接着後試料とした。(b)光照射 による加熱試験で用いた照射強度プロファイルの一例。(c)光照射による加熱試験のセットア ップの様子。切断前(d)ならびに接着後(e)の 3 成分複合材料における加熱時の温度分布を示 すサーモグラフィ像。(f)3 成分複合材料のサーモグラフィ像中の直線部分をライン解析した 温度プロファイル。ニッケル板の一体材料(g)ならびに 2 枚を接触させた状態(h)での加熱時 の温度分布を示すサーモグラフィ像。(h)ニッケル板のサーモグラフィ像中の直線部分をライ ン解析した温度プロファイル。

得られた 3 成分複合材料を切断し、接着後の伝熱性を評価した。図 2a に示すように、 複合材料から 10 mm×45 mm の長方形切片を切り出し、切断前の試験片とした。中央部を 直線状に切断し、同一部位で接着させ 24 時間静置させることで接着後の試験片を得た。 切断前および接着後の試験片について、キセノン光源を用いて強力白色光を照射し、光熱 変換によって加熱したときの温度分布から、切断部位における伝熱性を評価した。光源の 照射強度はおよそ 0.7 W/cm²程度であった (図 2b)。図 2c のとおり、試験片の下部からお よそ 10 mm×10 mm の面積にキセノン光を照射し、上部の温度分布をサーモグラフィで可 視化した。

切断前の3成分複合材料では、加熱部位(試験片右側)から左側にかけて温度が滑らか に推移した(図2d)のに対し、接着後の試験片では切断界面で明確な温度差が生じること がわかった(図2e)。より定量的に評価するため、サーモグラフィ像中の直線部分をライ ン解析したプロファイル(図2f)を見ると、接着後試験片(赤線)では切断前(黒線)に くらべて右側の加熱部分の温度が上昇し、左側領域がより低温化していることがわかる。 この結果は、切断界面が生じたことで、加熱部分の熱が左側に拡散しにくくなっているこ とを示す。接着界面の温度差はおよそ 15℃ 程度となった。

対照試料として自己修復機能を持たない固体であるニッケル板(3 成分複合材料と同程 度の厚み)を用いて、同様の加熱試験を行った。切断前のニッケル板の一体材料では、図 2gのとおり右側加熱部分の熱が左側に拡散している一方、2枚のニッケル板を突き合わせ た接触状態では、接触部に明確な温度差が現れた(図 2h)。ライン解析(図 2i)の結果、 3 成分複合材料と同様の温度分布が得られたが、接触部の温度差はニッケル板の方が大き く、およそ 20°C 程度となった。自己修復機能がない固体では、金属のような高熱伝導性 材料であっても接触界面では大きな温度差が生じ、熱輸送が阻害されることが確認された。 同時に、自己修復機能がある3成分複合材料では、その温度差が有意に緩和し、熱輸送を 促進可能であることも確認できた。また、接着部における熱抵抗を算出したところ、3 成 分複合材料では切断前と接着後でほぼ同程度の熱抵抗を示したのに対し、ニッケル板で一 体材料よりも接触状態で明らかに熱抵抗が増加した。接触界面での効果的な熱輸送に対し て、自己修復機能が重要な効果を発揮することが明らかになった。

4. まとめ

本研究では、自己修復機能を有するマトリクス樹脂中に炭素繊維を複合させ、切断・接 着後の熱輸送を回復させる3成分複合材料を開発した。金属固体と比べ、自己修復機能を 持つ材料では切断前後の熱抵抗が同程度であり、切断界面での熱輸送がある程度回復する ことがわかった。今後、切断界面での熱伝導性回復に向けて、より接触熱抵抗を低減する 内部構造を模索することが重要となる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所様から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- Shang, Z.; Ding, D.; Wang, X.; Liu, B.; Chen, Y.; Gong, L.; Liu, Z.; Zhang, Q. High thermal conductivity of self-healing polydimethylsiloxane elastomer composites by the orientation of boron nitride nano sheets. *Polym. Adv. Technol.* 2021, 32, 4745-4754.
- (2) Wang, Z.; Fan, J.; He, D.; Ren, L.; Hao, Z.; Sun, R.; Zeng, X. Superior stretchable, low thermal resistance and effcient self-healing composite elastomers for thermal management. J. Mater. Chem. A 2022, 10, 21923-21932.
- (3) Gong, C.; Guo, J.; Xu, P.; Lv, J.; Li, R.; Li, C. Recyclable, Self-Healing, and Highly Thermal Conductive Natural Rubber Nanocomposites Enabled by a Dynamic Covalent Network with Carboxylated Boron Nitride Nanosheets. ACS Sustainable Chem. Eng. 2023, 11, 9087–9102.
- (4) Uetani, K.; Takahashi, K.; Watanabe, R.; Tsuneyasu, S.; Satoh, T. Thermal Diffusion Films with In-Plane Anisotropy by Aligning Carbon Fibers in a Cellulose Nanofiber Matrix. ACS Appl. Mater. Interfaces 2022, 14, 33903-33911.