

研究論文

グラファイトと窒化アルミニウムを含有した ポリアミド樹脂系複合材の作製と物性評価

伊東寛明*¹、山口知宏*²、高橋勤子*²、門川泰子*²

Preparation and Properties of Polyamide Composites Containing Graphite and Aluminum Nitride

Hiroaki ITO*¹, Tomohiro YAMAGUCHI*², Isoko TAKAHASHI*²
and Yasuko KADOKAWA*²Industrial Research Center*^{1*2}

グラファイト、窒化アルミニウム、これらの混合物をポリアミド樹脂に添加し、曲げ強さ、曲げ弾性率、荷重たわみ温度、熱伝導率、及び体積抵抗率に及ぼす影響を検討した。グラファイトを単独で使用した場合、添加量の増加に伴い、曲げ弾性率、荷重たわみ温度、熱伝導率は向上したが、曲げ強さ、体積抵抗率は低下した。一方、グラファイトと窒化アルミニウムを併用した場合、窒化アルミニウムの混合比の増加に伴い、曲げ弾性率、荷重たわみ温度、熱伝導率は減少したが、曲げ強さ、体積抵抗率は増加した。これらの物性の発現には、マトリックス中におけるフィラーの分散状態の違いが密接に関与すると考えられる。

1. はじめに

近年、自動車、航空機、情報家電などの産業分野では、素材や部品のより一層の軽量化が求められており、従来使用してきた金属材料に替わって、樹脂材料が多用され始めている。一般に、樹脂材料は、熱伝導率が小さいため、放熱性が劣っており、金属材料を樹脂材料に置き換える上での障壁の一つとなっている。さらに、家庭用電気製品や工業用電子部品などの用途においては、放熱性ととも、絶縁性を併せ持つことが要求される場合も多く、絶縁性に優れた熱伝導性複合材料の開発が望まれている。

樹脂材料に機能を付与し、性能を向上させるための常套手段としては、無機物とのブレンドによる複合化手法があり、簡便かつ有効な方法ではあるが、無機物の種類、添加量、組合せ次第では、反って、機能や性能を低下させてしまう場合もあり、注意が必要である。

グラファイト（以下、GP）粉末は、膨張黒鉛を摩砕したアスペクト比の大きな鱗片状の黒鉛である。面方向に対して大きな熱伝導率を持つのが特徴であり、比較的安価なことから、樹脂用の熱伝導性フィラーとしてしばしば利用されている¹⁾。しかし、GP 自体には導電性があるため、GP 単独使用で絶縁性を達成することは難しい。

一方、窒化アルミニウム（以下、AlN）粉末は、絶縁性に優れた粒子で、GP には及ばないものの、比較的、高

い熱伝導率を持っている。AlN は GP に比べて高価ではあるが、樹脂用の熱伝導性フィラーとして活用することが可能である。

本研究では、工業的に有利な熔融混練法によって、絶縁性に優れた熱伝導性複合材料を開発することを目標に、GP とポリアミド 66（以下、PA66）の複合材（GP/PA66）、さらに、AlN を混合した複合材（GP/AlN/PA66）を作製し、GP の添加効果、さらに、AlN の混合効果について詳細に検討したところ、幾つか興味深い知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 原材料

PA66 はアミラン CM3001-N（東レ株式会社製）を用いた。GP は鱗片状黒鉛 BF-40AK（株式会社中越黒鉛製造所製）を用いた。AlN は窒化アルミニウム粉末 高純度 H グレード（株式会社トクヤマ製）を用いた。また、電子顕微鏡により観察した外観像をそれぞれ図 1 (a) (b) に示した。

2.2 複合材の作製

GP/PA66 の作製は、GP と PA66 を二軸押出機で 280℃、50rpm にて熔融混練することにより行った。なお、PA66 は、混練前に、減圧下、80℃で 1 日乾燥した。GP の添加量は 0, 15, 35, 55, 75wt% の 5 水準とした。GP 添加量

*1 産業技術センター 化学材料室（現尾張繊維技術センター 機能加工室） *2 産業技術センター 化学材料室

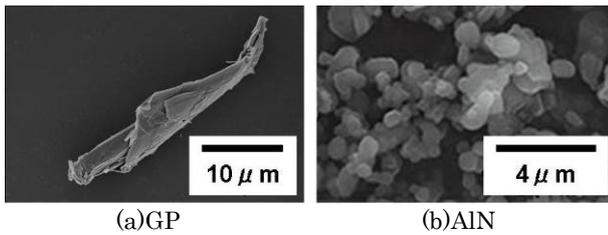


図1 無機物の拡大像

が多い (55wt%, 75wt%) 場合は、一度の混練では溶融押出できなかったため、一回目の混練で 35wt%GP/PA66 ペレットを作製した後、二回目の混練でこのペレットに GP を添加して 55wt%, 75wt%GP/PA66 ペレットを作製した。

GP/AlN/PA66 も同様に作製した。ここでは、GP と AlN の総量は 35wt% (一定) とし、AlN の混合比を 0 から 1.0 まで変化させた。なお、AlN/(GP+AlN) は 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0 の 5 水準とした。

いずれもプレス機 (280°C、10min) を用いてペレットからシートを作り、切断して所定の試験片を作製した。

2.3 評価方法

曲げ強さ、及び曲げ弾性率は、JIS K 7171 に準じて求めた。試験速度は 2mm/min、支点間距離は 64mm とした。試験片は、長さ 120mm、幅 10mm、厚さ 3mm の短冊状で、絶乾状態にするため、試験前に、減圧下、80°C で 1 日乾燥した。

荷重たわみ温度は、JIS K 7191-2 A 法により求めた。

体積抵抗率の測定は、JIS K 6911、または JIS K 7194 に準じて行った。体積抵抗率は、高い抵抗領域では高抵抗率計 (ハイレスタ IP MCP-T260 型、三菱油化株式会社製) を用いてリング電極法により、低抵抗領域では低抵抗率計 (ロレスタ IP MCP-T410 型、三菱油化株式会社製) を用いて四探針法により測定した。試験片は、減圧下、80°C で 1 日乾燥し、測定は、温度 23°C、湿度 50%RH の条件下ですみやかに行った。

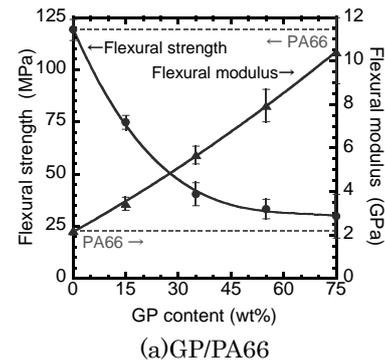
熱伝導率の測定は、熱伝導率計 (GTM-500、京都電子工業株式会社製) とセンサープローブ (PD-13、京都電子工業株式会社製) を用いて熱線法により行った。試験片は、減圧下、80°C で 1 日乾燥し、測定は、温度 23°C、湿度 50%RH の条件下ですみやかに行った。

無機物、及び破断面の観察には、電界放出形走査電子顕微鏡 (S-4500 型、株式会社日立製作所製、以下、FE-SEM) を用いた。いずれも観察前に白金蒸着を行った。

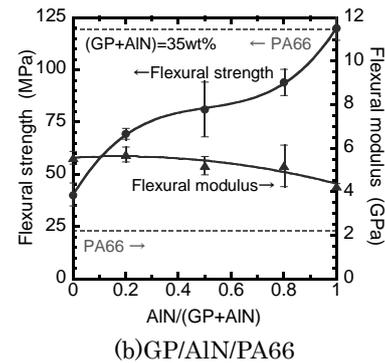
3. 結果及び考察

3.1 複合材の物性

PA66 の各種物性 (曲げ強さ、曲げ弾性率、荷重たわみ



(a)GP/PA66



(b)GP/AlN/PA66

図2 複合材の曲げ物性に及ぼす無機物添加の影響

温度、体積抵抗率、熱伝導率) に及ぼす GP の添加効果、及び AlN の混合効果を検討した。

複合材の曲げ強さ、曲げ弾性率に及ぼす無機物添加の影響を図2に示す。(a)は GP の添加量の影響を検討したもの、(b)は GP と AlN の混合添加系で、AlN の混合比の影響を検討したものである。曲げ弾性率を比較すると、(a)の場合、GP 添加量の増加に伴って増加した。PA66 単独の曲げ弾性率が 2.2GPa であるのに対し、GP75wt%では 10GPa であり、4.5 倍に増加した。(b)の場合、曲げ弾性率は AlN 混合比 1.0 ではやや低下するものの、0.8 まで高い値を維持している。曲げ強さを比較すると、(a)の場合、GP の添加によって、曲げ強さは著しく減少する。未添加の PA66 の曲げ強さが 119MPa であったのに対し、GP 添加量 75wt%の曲げ強さは 30MPa であり 0.25 倍に低下した。一方、(b)の場合、AlN 混合比の増加に伴い、曲げ強さは増加した。AlN 混合比 1.0 の曲げ強さは 120MPa であり、PA66 単独とほぼ同等の値にまで改善した。

以上より、GP の添加は、曲げ強さを低下させるものの、曲げ弾性率を向上させることができること、また、AlN の混合は、向上した曲げ弾性率をあまり低下させることなく、低下した曲げ強さを改善できることがわかった。

次に、複合材の荷重たわみ温度に及ぼす無機物添加の影響を図3に示す。(a)の場合、GP 添加量の増加に伴い、荷重たわみ温度は著しく増加した。一方、(b)の場合、

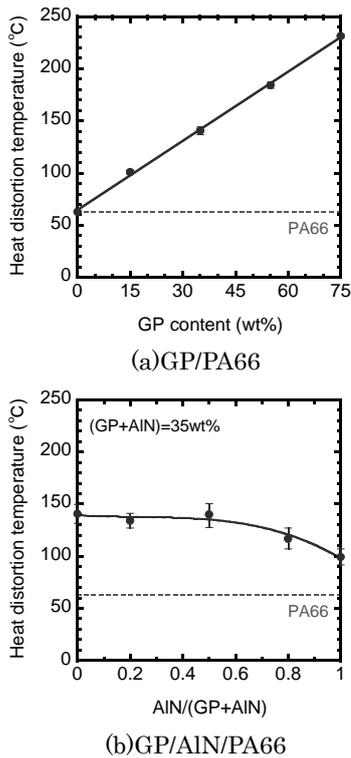


図3 複合材の荷重たわみ温度に及ぼす無機物添加の影響

荷重たわみ温度は AlN 混合比 0.8 以上ではやや低下するが、混合比 0.5 までは 140°C 程度と、PA66 単独の 64°C に対し、高い値を維持している。荷重たわみ温度は、熱的・機械的物性であり、ここで、高い値を示すのは、図 2 より、主として、曲げ弾性率が向上したことによる効

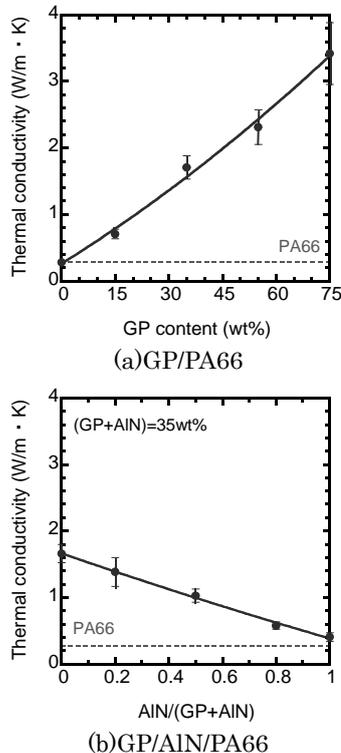


図4 複合材の熱伝導率に及ぼす無機物添加の影響

果が現れているものと考えられる。

以上より、GP の添加は、荷重たわみ温度を大きく向上させることができること、また、AlN の混合は、GP の添加で向上した荷重たわみ温度を混合比 0.5 まではほとんど低下させないことがわかった。

複合材の熱伝導率に及ぼす無機物添加の影響を図 4 に示す。(a)の場合、添加量の増加に伴い、熱伝導率は増加した。PA66 単独の熱伝導率は 0.28W/m·K であるのに対し、GP75wt%の熱伝導率は 3.4W/m·K であり、12 倍に増加した。一方、(b)の場合、AlN 混合比の増加に伴い、熱伝導率は低下するものの、PA66 単独と比べるといずれも高い値を示している。しかしながら、混合比 0 の GP 単独添加系の熱伝導率は 1.7 W/m·K であるのに対し、混合比 1 の AlN 単独添加系の熱伝導率は 0.41 W/m·K であり、熱伝導率に対する添加効果は AlN よりも GP の方が明らかに大きい。GP (面方向) の熱伝導率は AlN の熱伝導率に比べて 10 倍以上も大きく、複合材の熱伝導率はこれらフィラーの熱伝導率を反映している。

以上より、GP、AlN は共に熱伝導率を増加させるが、その効果は GP の方が AlN に比べてかなり大きく、GP は熱伝導率を付与するのに有利なフィラーであることを確認した。

複合材の体積抵抗率に及ぼす無機物添加の影響を図 5 に示す。(a)の場合、PA66 単独 (GP 添加量 0wt%) では、体積抵抗率が大きく、測定できなかったが、GP 添加量 15wt%では体積抵抗率は $2.6 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、GP 添加量が

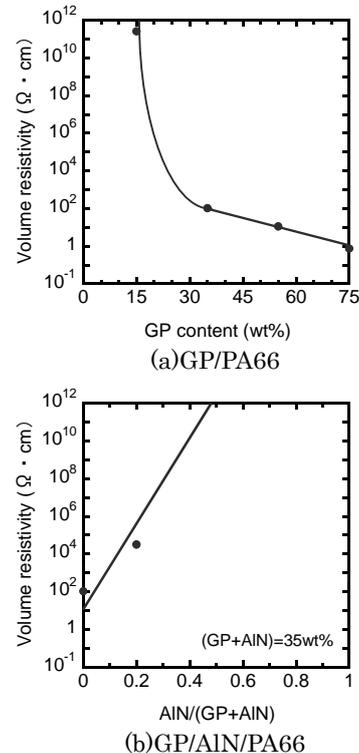


図5 複合材の体積抵抗率に及ぼす無機物添加の影響

35wt%では体積抵抗率は $1.1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ となり、GP 添加量が 15wt%から 35wt%にかけて体積抵抗率は著しく減少した後、緩やかに減少している。一方、(b)の場合、AIN 混合比の増加に伴い、体積抵抗率は増加し、混合比 0.2 では体積抵抗率は $3.2 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であったが、混合比 0.5 では体積抵抗率は $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上となり、混合率が 0.2~0.5 にかけて体積抵抗率が著しく増加している。また、混合比が 0.5~1.0 の体積抵抗率はいずれも $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上で、絶縁性に優れている。

以上より、GP の添加量が少ないほど、また、AIN の配合比が大きいほど、体積抵抗率は大きく、混合比 0.5 以上で絶縁性を付与できることがわかった。

3.2 複合材の構造

PA66 中における GP あるいは AIN の分散状態やこれらと PA66 との親和性を検討するため、破断面を観察した。図 6 は GP と PA66 の複合材の FE-SEM 像、図 7 は AIN と PA66 の複合材の FE-SEM 像である。また、図 8 は GP と AIN と PA66 の複合材の FE-SEM 像である。

図 6 より、板状の GP がほぼ一定の方向に配向しているのが見られる。また、GP の表面にはマトリックス PA66 の付着は見られず、PA66 との親和性は良くない。板状の GP の配向は、曲げ弾性率や荷重たわみ温度の増加に寄与すると考えられ、図 2、図 3 の結果とも一致する。また、

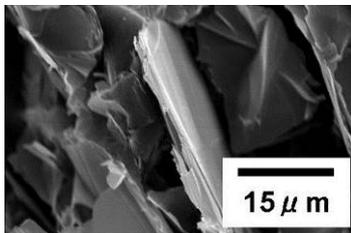


図 6 GP/AIN/PA66 (AIN 混合比:0) の FE-SEM 像

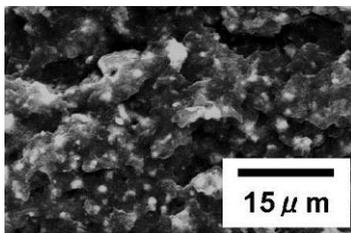


図 7 GP/AIN/PA66 (AIN 混合比:1.0) の FE-SEM 像



図 8 GP/AIN/PA66 (AIN 混合比:0.5) の FE-SEM 像

GP は PA66 との界面での密着性が悪い場合、ボイドなどの内部欠陥が生じやすく、図 2 で曲げ強さを低下させた要因の 1 つとなったと考えられる。

図 7 より、粒状の AIN が見られ、PA66 中に均一に分散している。また、AIN の表面はマトリックス PA66 に覆われており、PA66 との親和性は良い。凝集やボイドといった内部欠陥は認められず、図 2 に示すように、曲げ強さは元の PA66 と比べてもまったく低下していない。

図 8 より、PA66 中には、板状の GP と粒状の AIN が混在している。板状の GP は、ほぼ一定の方向に配向しており、GP の表面にはマトリックス PA66 の付着は見られず、PA66 との親和性は良くない。また、粒状の AIN は、PA66 中に均一に分散しており、AIN の表面はマトリックス PA66 に覆われており、PA66 との親和性は良い。このように、GP の配向は顕著であり、AIN の混合によっても、高い曲げ弾性率や荷重たわみ温度を維持できているものと推定される。

板状 GP は面方向での熱伝導率が大きい場合、その配向は熱伝導率の向上に有利に働くが、マトリックス中の AIN 粒子は、ある程度、大きな熱伝導率を有しているものの、(凝集せず) 均一に分散しており、周囲にある PA66 マトリックスは熱伝導率が小さく、あまり有効に作用しているとは考えにくい。しかしながら、GP の周囲にある PA66 マトリックスやマトリックス中の AIN 粒子は絶縁性が高く、絶縁性の付与の点では、AIN の有効性は容易に推定でき、図 5 から確認できる。

以上より、PA66 複合材の各種物性に及ぼす GP と AIN の添加効果の差は、マトリックス樹脂中の各フィラーの分散性や親和性などの微細構造の違いが密接に関与していると推測された。

4. 結び

PA66 複合材の諸物性に及ぼす GP の添加効果、AIN の混合効果について検討した。その結果、AIN 混合比が 0.5 で、PA66 と比べて曲げ強さは低下するものの、高い曲げ弾性率や荷重たわみ温度を持ち、絶縁性に優れた熱伝導性複合材料 (熱伝導率: $1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、体積抵抗率: $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上) を得た。

これらの物性の発現には、マトリックス中におけるフィラーの分散状態が密接に関与しており、これを精密に制御すれば、電気絶縁性と高熱伝導性を両立させた複合材料の開発が期待できる。

文献

- 1) 前田豊編: 炭素繊維の応用と市場, P223(2008), シーエムシー出版