

Title	ナノ粒子分布制御に基づく熱伝導性ポリマーナノ複合材料の設計
Author(s)	張, 習
Citation	
Issue Date	2020-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/17007">http://hdl.handle.net/10119/17007</a>
Rights	
Description	Supervisor: 谷池 俊明, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	ZHANG, Xi
学 位 の 種 類	博士(マテリアルサイエンス)
学 位 記 番 号	博材第 498 号
学 位 授 与 年 月 日	令和 2 年 9 月 24 日
論 文 題 目	Design of Thermal Conductive Polymer Nanocomposites Based on Nanoparticle Distribution Control
論 文 審 査 委 員	主査 谷 池 俊 明 北陸先端科学技術大学院大学 准教授
	篠 原 健 一 同 准教授
	松 村 和 明 同 准教授
	桶 葭 興 資 同 准教授
	比 江 嶋 祐 介 金沢大学 准教授

## 論文の内容の要旨

Along with the miniaturization and lightweight design of electronic devices, greater demands are constantly raised on materials having high thermal conductivity and low density. Polymer nanocomposites are excellent candidates owing to the general characteristics of polymer materials such as good processability, light weight, high electrical resistivity, and low cost. However, the present polymer nanocomposites usually exhibit insufficient thermal conductivity unless impractical formulations are adopted, and key factors affecting the formation of thermal conductive networks are still unclear. In this thesis, I aimed to study the thermal conductivity of polyolefin/aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nanocomposites to clarify the key factors that affect the thermal conductivity. Polymer nanocomposites with continuous thermal conductive networks were designed based on controlling the selective distribution of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles. The influences of filler dispersion, filler migration and phase morphology evolution on the formation of thermal conductive networks were studied, and the relationship of filler distribution and thermal conductivity was investigated. The main research results are as follows:

In **Chapter 2**, I applied a reactor granule technology (RGT) to immiscible polypropylene (PP)/polyolefin elastomer (POE) blends to control the localization of nanoparticles at the interface of PP and POE. The RGT afforded uniform dispersion of in-situ generated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles in PP, and this guaranteed the migration of nanoparticles to the interface of a co-continuous structure when blended with POE. The selective localization of nanoparticles at the interface was never achieved when preformed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles were used, and this fact stresses the importance of uniform dispersion in controlling the migration of nanoparticles.

In **Chapter 3**, the relationship among the filler dispersion, phase morphology evolution and the distribution of fillers was revealed by studying the migration of nanoparticles during the annealing

process. It was found that the uniform dispersion of nanoparticles decreased the phase domain size to facilitate the successful migration to the interface. Further, the formation of nanoparticle networks decelerated the phase coarsening during annealing. Contrary, the formation of agglomerates and clusters prevented the successful migration of nanoparticles and thus suppression of the phase coarsening became much less effective.

In **Chapter 4**, a continuous segregated structure was designed to improve the thermal conductivity of PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. I achieved the thermal conductivity of 1.07 W/m K at an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loading of 27.5 vol%. The same strategy was also used in combination with RGT to control the balance between the number and density of thermal conductive paths.

In conclusion, the filler dispersion, phase domain size, and filler distribution in nanocomposites have important cooperation to determine the thermal conductivity of nanocomposites (Fig. 1). RGT and other developed strategies are believed to be promising for designing practical thermal conductive polymer nanocomposites.

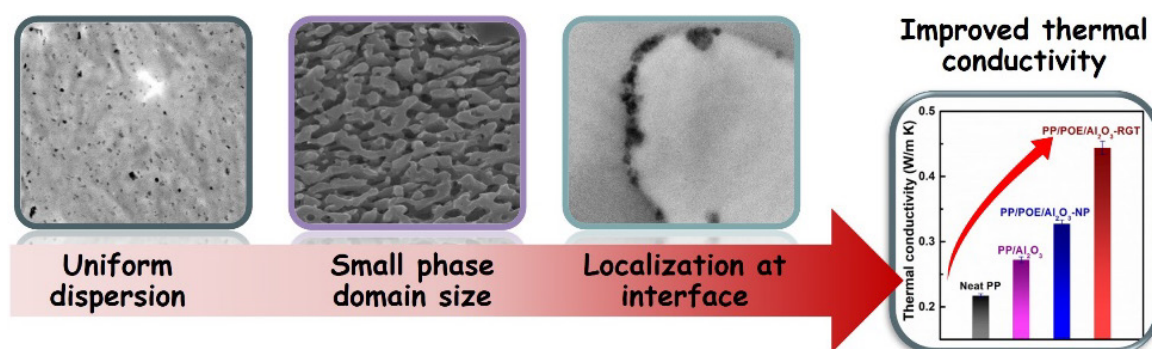


Fig. 1 Influence of filler dispersion, phase domain size and filler distribution on thermal conductivity.

**Keywords:** Nanocomposites; Thermal conductivity; Network; Immiscible blends; Selective distribution

## 論文審査の結果の要旨

電子部品の集積や小型化が進む中、効率的な排熱は重要な課題であり、成形性・電気絶縁性に優れ安価かつ密度の小さな高分子材料の熱伝導率改善が求められている。これには、分子設計、配向制御、水素結合などによる擬似的な分子鎖間架橋、熱伝導率の高い窒化ホウ素などのフィラーとのコンポジット化など、様々な方法が知られるが、易成形性・安価を前提とした場合、熱伝導率 1.0 W/m K 以上の要求を満たす有望な方策はほとんど無い。

そこで本論文では、ポリオレフィンと酸化アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ナノ粒子という、想定し得る最安価な組み合わせを前提とし、マトリックス中での Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子の分散や分布を制御することで、高い熱伝導率を有するナノコンポジット材料の研究開発を行った。具体的には、独自のリアクターグラニュール技術を用いてポリプロピレン (PP) 中で高分散した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子を合成し、これを非相溶なポリオレフィンエラス

トマー (POE) と溶融混練した。結果として生じる共連続構造の界面にナノ粒子を移動・局在化させるアニール処理を通して、熱伝導ネットワーク構造を有する三元系ナノコンポジット材料 (PP/POE/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を開発することに成功した (2章)。アニール中にナノ粒子を界面に効率よく移動させるためには、ナノ粒子が初期状態で高分散していること、且つ、ブラウン運動によるナノ粒子の移動速度が共連続構造の粗化速度より大きいことが重要であることを明らかにした。3章では、共連続構造の粗化に与えるナノ粒子の局在化の影響を研究し、ナノ粒子が界面にネットワーク構造を作ること、それ以後の粗化が (見かけ上) 完全に停止することを発見した。この事実に基づき、共連続構造のドメインサイズを微小化することに成功し、より均一な熱伝導ネットワーク構造を有するナノコンポジット材料を開発した。4章では、POE 中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子が分散した三元系ナノコンポジットから、適切な溶媒を用いて POE 相のみを静的にエッチングし、その後圧縮成形によって POE 除去後に生じたチャンネルを潰すことで、“分離された” 熱伝導率ネットワークを有する二元系ナノコンポジット材料 (PP/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を開発することに成功した。また、これによって、PP と球状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子という考え得る最安価な組み合わせを用いて目標熱伝導率 1.0 W/m K を初めて突破した。

以上本論文では、非相溶なポリマーブレンド系におけるナノ粒子の局在化に着目し、リアクターグラニュール技術等を駆使した独自プロセスの開発に加え、ナノ粒子の移動や局在化を制御する因子を明らかにすることで、工業的に価値の高い熱伝導ポリマーコンポジットへの道筋を示した。よって、博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値あるものと認めた。