

荒尾与史彦研究室

グラフェンの凝集制御による複合材料の機械的特性の向上

1. 研究目的

グラファイトや窒化ホウ素などの層状鉱物は、面内の強度は高いものの、層間はファンデルワールス力で弱く結合しているため、外力を付加することで剥離が進んで厚み10nm以下のナノシートを得ることができる。特に原子1層まで薄層化したグラファイトは「グラフェン」と呼ばれ、通常のグラファイトとは異なる特異な電気的特性を発現することが知られている。

グラフェンナノシートを樹脂に添加することで、プラスチック材料の更なる機械的特性の向上が期待できる。しかしながら、ナノ材料はファンデルワールス力によって樹脂中で凝集し、凝集がある場合はグラフェンナノプレートを添加することで機械的特性が低下する。そのため、どのプラスチックを選び、どのような熱履歴、プロセスを経て成形するのが凝集抑制の鍵となる。本研究では熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂と、熱可塑性であるポリプロピレンにそれぞれグラフェンナノプレートを添加し、成形プロセスによってどのような機械的特性変化があるのかを調査した。

2. 研究成果

2.1 エポキシ中でのグラフェンナノプレートの凝集制御と機械的特性の向上

エポキシ樹脂は基本的には主剤であるエポキシモノマーに硬化剤を添加させて温度をコントロールすることで硬化反応を進める。硬化剤ではアミン系硬化剤が多くの場合で用いられているが、脂肪族、芳香族など種類があり、硬化温度が異なる。特に硬化温度が高くなりエポキシを加熱した場合、エポキシ樹脂自体の表面張力が低下し、また粘度が著しく低下する。すなわち高温で硬化させる必要のある材料選択を行った場合、グラフェンナノプレートを樹脂中

に分散させたとしても硬化の過程で再凝集することが懸念される。

実際にエポキシ樹脂の温度を変化させて、グラフェンナノプレートの凝集挙動をモニタリングし、その結果を図1に示す。35℃程度の温度範囲では1時間程度では分散性を保っている。しかしながら、190℃に昇温した場合、わずか15分で顕著な凝集挙動を示し、30分では樹脂とグラフェンナノプレートが完全に分離する形となった。一般的にグラフェンナノプレートが分散安定するには、液体の表面張力が40~50mN/mが最適であると報告されている。実際にエポキシ樹脂の表面張力は室温で45-50mN/mであり、室温近傍では最適な表面張力域となる。しかしながら温度を向上させることで表面張力が低下し、特に80℃を超えると表面張力は35mN/mまで低下し、グラフェンナノプレートを分散維持させるための表面張力帯から外れることとなる。これらの事より、エポキシ樹脂の硬化における凝集を防ぐためには、室温硬化型の脂肪族アミンが適切であり、高温硬化の芳香族アミンは硬化の際の再凝集が懸念されることが分かった。また、エポキシ樹脂にグラフェンを分散させるために、アセトンやエタノール等の有機溶媒を混ぜて粘度を下げた状態で超音波を照射し、その後エバポレータで有機溶媒を完全に飛ばす溶媒分散法が一般的に用いられている。しかし、溶媒分散法では有機溶媒を飛ばすために80℃で加熱する必要があり、この温度で再凝集が引き起こされることが懸念される。

図2はエポキシ、およびエポキシナノコンポジットを引張試験を行い、その応力-ひずみ線図を求めた結果である。一般的な溶媒分散法で作製したグラフェンナノプレート/エポキシ複合材料と、ロールミル分散を利用した完全室温プロセスで作製した複合材料を比較すると、溶媒分散法では破断ひずみ、破断強度ともに低下していることが分

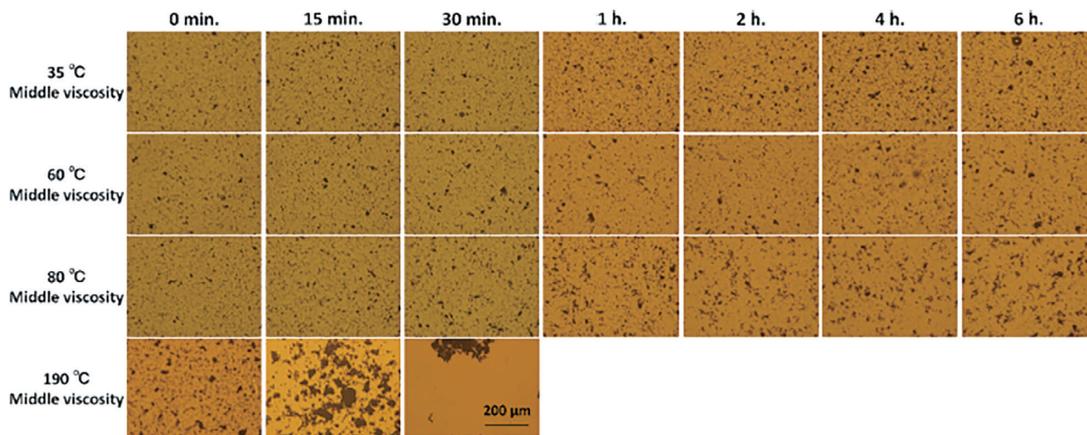


図1 エポキシ樹脂中でのグラフェンナノプレートの凝集挙動

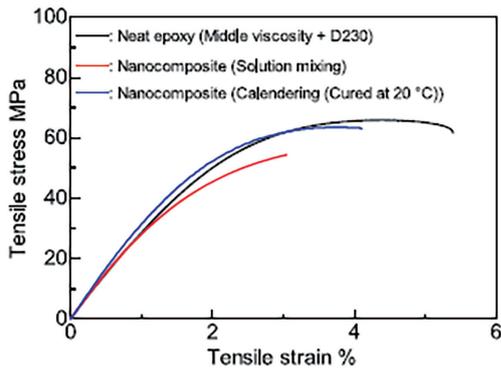


図2 分散方法の違いによるグラフェン/エポキシ複合材料の機械的特性の違い

かる。これは溶媒を飛ばす際にグラフェンナノプレートが凝集したものと考えられる。一方で完全室温プロセスの場合は、破断伸び、破断強度ともにエポキシ単体と比べて向上している。

以上、室温で分散させ、かつ室温硬化型の硬化剤を用いることで、再凝集を抑制し、安定した機械的特性の向上が得られることが分かった。(著者論文1を参照)

2.2 グラフェンナノプレートの添加によるポリプロピレン/ガラス繊維の機械的特性の向上

ポリプロピレンに代表される熱可塑性樹脂は剛性・強度共に低いため、炭素繊維がガラス繊維を添加して機械的特性を向上させる。しかしながら、成形性を担保するために繊維が切れた短繊維の状態が多く、この状態の場合、強化繊維の特性が発揮されない場合が多い。特にポリプロピレンは非極性樹脂であり、繊維との接着性が悪く、その結果強度上昇に結び付かない。

図3にポリプロピレン (PP) と炭素繊維 (CF) およびPPとガラス繊維 (GF) を複合化させて引張試験を行った結

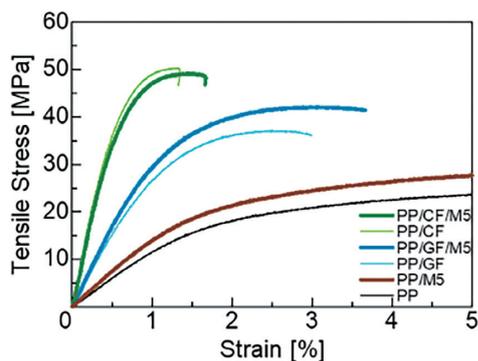


図3 PP/炭素繊維あるいはPP/ガラス繊維にグラフェンナノプレートを添加した場合の引張特性の変化

果を示す。繊維含有率は20wt%と固定している。この材料系に更にグラフェンナノプレート (M5) を1 wt%添加させて、強度上昇が得られるかどうか調査を行った。CF/PPの場合、グラフェンナノプレート添加により剛性向上や強度上昇は得られなかった。一方でGF/PPの場合では、グラフェンナノプレートの添加により、20%の強度上昇、10%の弾性率の向上が得られた。このような高い上昇率は複合則では説明できない現象である。また、残存繊維長はPP/GFの場合318mmに対し、GF/PP/M5は237mmであり、グラフェンナノプレートの添加によって残存繊維長は低下しているにもかかわらず、高い機械特性の向上が得られている。この向上要因として、樹脂と繊維の界面強度の向上に起因するものと推測される。実際にKelly-Tysonモデルでどの程度界面せん断強度が変化したのか計算したところ、グラフェン添加前後で、炭素繊維の場合16.7MPaから15.7MPaとわずかに低下したものの、ガラス繊維の場合、10.8MPaから19.2MPaへと向上したことが分かった(図4)。実際にGF/PPの破面では、繊維が引き抜けて接着性が低い様子が観察された一方で、グラフェンナノプレートを添加すると平滑で繊維破断も見られ、破断面観察からも界面せん断強度の向上が示唆された。

このような繊維の種類によって、グラフェンナノプレートの添加による影響が大きく異なる要因として、ポリプロピレン樹脂の結晶化の違いによるものと推察される。炭素繊維では炭素がポリプロピレンの結晶化を促進するため、初期の状態から比較的高い界面せん断強度を示したのに対し、ガラス繊維では結晶化促進作用がなく、界面での接着性が低い。しかしながら、グラフェンナノプレートを添加するとポリプロピレンの結晶化が向上することが観察され、ガラス繊維周りに付着したグラフェンナノプレートが繊維周りの結晶化を促し、それにより高い界面せん断強度が得られたものと推測された。(著者論文2を参照)

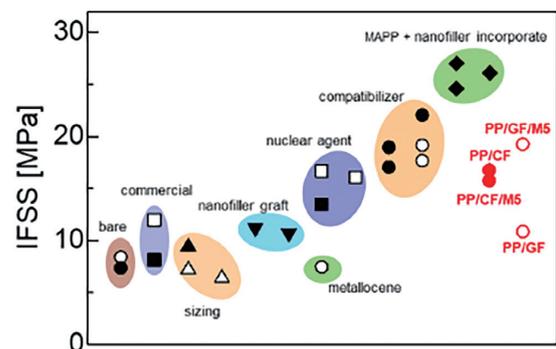


図4 PP/CFあるいはPP/GFにナノプレートを添加した際の界面せん断強度IFSSの変化(他文献と比較)

受賞

| 賞名 | 授賞機関及び受賞理由 |
|------------------------------------|------------------------------|
| 早稲田大学 2024年度リサーチアワード | 早稲田大学, 優れた国際研究発信力, 2025年2月3日 |
| 早稲田大学ティーチングアワード総長賞 (2023年度開講科目) | 早稲田大学, 高い授業評価による, 2025年2月3日 |

著書・論文

| |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| S. Saito, S. Sato, Y. Arao The effect of processing/curing temperature and viscosity of epoxy resins on the flexural/tensile properties of GNP-epoxy resin nanocomposites <i>Composites Part A</i> , Vol. 183 (2024), 108222 |
| H. Satoh, A. Morita, Y. Arao Differential Effects of Adding Graphene Nanoplatelets on the Mechanical Properties and Crystalline Behavior of Polypropylene Composites Reinforced with Carbon Fiber or Glass Fiber <i>Materials</i> , Vol. 18 (2025), 926. |
| J. Wang, H. Lin, J. D. Tanks, Y. Arao Large-area high thermal conductivity graphite-carboxymethylcellulose film easily produced by mechanical exfoliation of natural graphite using a three-roll mill <i>Composites Part C</i> (2025), (accepted) |

講演・発表

| |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Large-area high thermal conductivity graphite film easily produced by mechanical exfoliation of natural graphite using a three-roll mill 21th European conference on composite materials, 2024. 7. 2. |
| The effect of processing/curing temperature and viscosity of epoxy resin on the flexural/tensile properties of GNP-epoxy resin nanocomposites 1th European conference on composite materials, 2024. 7. 2. |
| ボールミルを用いたグラフェンの作製とエポキシ樹脂への添加による機械的特性の向上 日本材料科学会 2024年度学術講演大会, 2024. 5. 22. |
| 高熱伝導グラフェン・CMCフィルムの作製と黒鉛含有率による熱伝導率と内部構造の変化 日本材料科学会 2024年度学術講演大会, 2024. 5. 22. |
| 水系溶媒の利用によるガラス繊維表面改質でのグラフェン凝集抑制とGFRP板の曲げ剛性向上 日本材料科学会 2024年度学術講演大会, 2024. 5. 22. |
| 部門ロードマップ (招待講演) 日本機械学会 2024年度年次大会, 2024. 9. 11. |
| 高圧ホモナイザーを用いた窒化ホウ素とセルロースナノファイバーの相互作用検討及び機械的特性の評価 第31回機械材料・材料加工技術講演会, 2024. 11. 2. |
| 短炭素繊維強化ポリプロピレン複合材へのグラフェンナノプレートレット添加による結晶成長変化と機械的特性への影響 第31回機械材料・材料加工技術講演会, 2024. 11. 2. |
| 強せん断付与によるセルロースの細径化とグラファイトの薄層化によるコンポジット膜の高強度化 第16回日本複合材料会議, 2025. 2. 28. |