

荒尾与史彦研究室

ガラス繊維へのグラフェンコーティングによる繊維強化プラスチックの強度向上

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10 nm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。

本研究では剥離した数層グラフェンの分散液をコーティング剤として使用し、グラフェンの優れた機械的特性や電気伝導性を活用する。その応用例の一つとして、ガラス繊維へのグラフェンのコーティングを行い、コーティングさせた織物へ樹脂を含浸させることで、グラフェンコーティングガラス繊維からなる繊維強化プラスチックを成形した。得られた積層板の曲げ試験を行うことで、グラフェンコーティングによる強度上昇、およびその強度上昇メカニズムについて調査を行った。

2. 研究成果

2. 1 ガラス繊維への数層グラフェンの均一コーティング

黒鉛はそのままでは液体に分散させることはできない。そこで、黒鉛とグルタミン酸カリウムをボールミルにて粉碎させ、その際にメカノケミカル反応により黒鉛エッジ部にグルタミン酸カリウムを吸着させた。これにより、極性溶媒に改質黒鉛を入れると、改質黒鉛のエッジ部のカリウムが乖離し、改質黒鉛は負に帯電することになる。この負の帯電により、静電反発力が生まれ、黒鉛が極性溶媒中で剥離して分散安定する。また、剥離分散させる溶媒の選択も重要であり、黒鉛と表面張力をマッチさせる必要がある。水は表面張力が高すぎであり、アルコールでは表面張力が低すぎるため、水とプロパノールを60:40の体積比率

で混和させることで、黒鉛と表面張力がマッチした溶媒となる。通常、黒鉛をアルコールで超音波分散させても、剥離率は0.1 %であるが、改質黒鉛を水/IPA溶液中で超音波分散させることで、剥離率は90 %を超え、高濃度の数層グラフェン分散液を調整することに成功した。

この分散液にガラス繊維織物を浸漬させると図1に示すように白色のガラス繊維が灰色～黒色の織物へと変色した。左端はアセトンを分散液をコーティング剤とし、左から2番目以降は水/IPA分散液でコーティングしたものである。また左からグラフェン濃度2 g/L、5 g/L、10 g/Lと濃度の異なるコーティング液に浸漬させてコーティングしたものである。濃度が濃くなるにつれて、ガラス繊維表面が黒色へ変化していることが見てとれる。実際に数層グラフェンのコーティング量も増えていき、最大で重量割合で約0.5 %の数層グラフェンがガラス繊維表面へ吸着している。この吸着性は、基材であるガラス繊維により大きく異なる。ガラス繊維が正に帯電する場合、負に帯電している数層グラフェンを引き付け、表面へ均一なコーティングを行うことができる。一方でガラス基材に帯電がない、あるいは負に帯電する場合、数層グラフェンは吸着しないことを確認している。数層グラフェンが吸着したガラス繊維の拡大画像を図2に示す。このように繊維へ均一に吸着しており、繊維表面に凹凸がうまれていることが確認された。

2. 2 ガラス繊維強化複合材料の機械的特性の評価

ガラス繊維織物へエポキシ樹脂を含浸させて硬化させることで、ガラス繊維強化プラスチックの板を成形した。この板を短冊状に切り出し、曲げ試験により機械的特性の評価を行った。曲げ試験の中央部表面における試験片の応力-ひずみ線図を図3に示す。ガラス繊維へ数層グラフェンをコーティングしていない試験片 (NGFRP, 黒色) につ

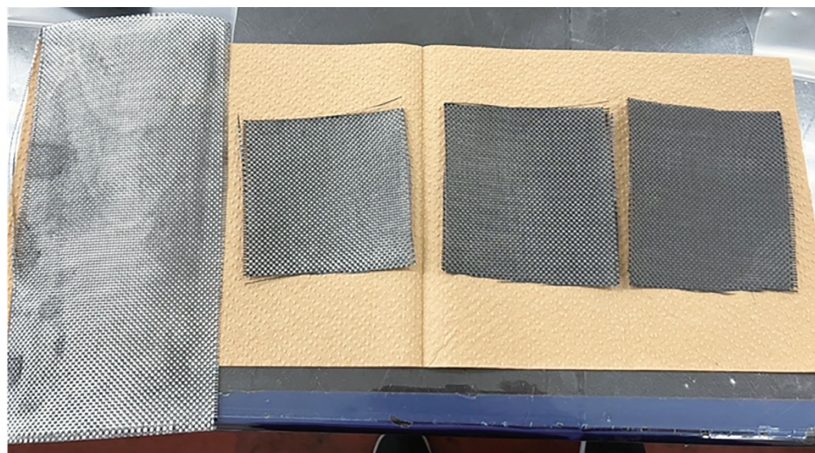


図1 ガラス繊維織物への数層グラフェンコーティングの外観
右に行くほど高い濃度でのグラフェンコーティングとなる。

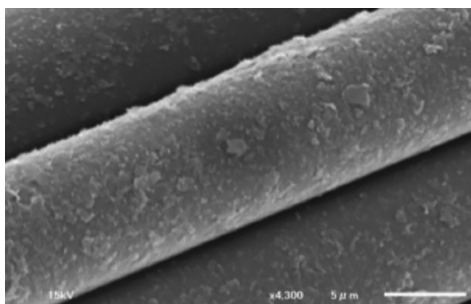


図2 繊維表面への数層グラフェンのコーティング

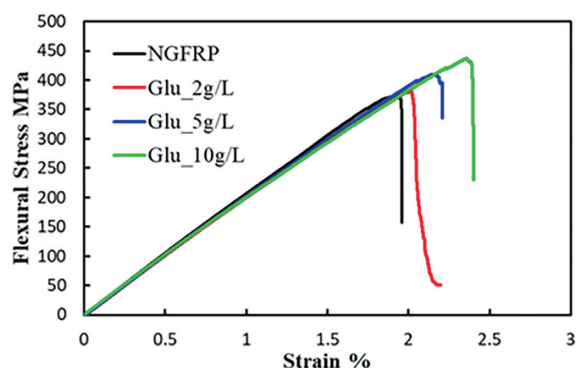


図3 ガラス繊維強化プラスチックの曲げ試験結果

いては、弾性率20 GPa、曲げ強度370 MPaであった。数層グラフェンのコーティング濃度が増加するほどに曲げ試験における破断ひずみ及び破断強度が増加しており、最大で強度440 MPaとなった。約20 %の強度上昇と破断伸びの上昇を得ることができた。

この強度上昇メカニズムを検証するために、破断中の試験片の端部を観察したところ、グラフェンをコーティングしていないものでは、表面から多数の亀裂が発生し、試験片板厚方向へ亀裂が進展していることが分かった。一方でグラフェンでコーティングすることで、亀裂は縦方向ではなく横方向へとそれ、亀裂進展長さや亀裂発生が抑制されることが分かった。これはグラフェンが亀裂進展を抑制していることに起因する。また破断面においても、繊維の表面へ数層グラフェンがしっかりとコーティングされており、繊維とグラフェン間の相互作用が強く、グラフェンコーティングは容易に剥がれ落ちないことを確認した。

3. まとめ

ガラス繊維へ数層グラフェンをコーティングすることで、繊維強化プラスチックの内部での亀裂進展を抑制することができ、それにより破断強度、破断伸びを20 %程向上させることに成功した。またグラフェンコーティングにより、絶縁性のガラスが導電性へと変化する。そのため、電気抵抗を測定することで、ガラス繊維強化プラスチックに負荷されるひずみや、内部亀裂の発生、進展状況を予測することができる。すなわち、ガラス繊維への数層グラフェンのコーティングは、機械的特性向上だけではなく、ひずみモニタリングや損傷センシングなどの機能性を有することを確認している。ガラス繊維表面周りの界面層を自在にコントロールすることで、力学特性及び機能性を発現できる次世代複合材料の開発を行っていく。

著書・論文

K. Ogawa, K. Tanaka, T. Takase, R. Sano, A. Hosoi, S. Harashima, K. Nakamura, Y. Arao Self-assembling of few-layer graphene onto glass fibers and strength enhancement mechanism of graphene-enhanced glass fiber-reinforced plastics <i>Composites Part A</i>, Vol. 206 (2026), 109814.
E. Orihara, R. Takei, K. Sugata, Y. Arao Exfoliation of graphite via three-roll milling and production of films with high electrical conductivity and electromagnetic interference shielding <i>Journal of Materials Science: Materials in Engineering</i>, Vol. 21 (2026).
B. Bie, Y. Ogura, H. Ono, Y. Arao High-modulus composite films fabricated via adsorption between delaminated cellulose nanofibers and graphene nanoplatelet <i>ACS Applied Materials & Interfaces</i>, Vol. 17 (2025), 46034-46045.

講演・発表

Self-assembling of anionic graphene onto glass fiber and its multiscale graphene-enhanced fiber-reinforced polymer composites for structural application Carbon 2025. 7. 1.
Enhancement of mechanical properties of carbon fiber/polypropylene composites with very small amount of epoxy resin ICM&P 2025, 2025. 11. 3.
Structural dependence of electromagnetic absorption in graphene nanoplatelet-based film ICM&P 2025, 2025. 11. 3.
High-modulus composite films fabricated via adsorption between delaminated cellulose nanofibers and graphene nanoplatelets ICM&P 2025, 2025. 11. 3.
Effect of glass fiber surface modification by tannic acid and polyethyleneimine on mechanical properties of glass fiber/epoxy composites ICM&P 2025, 2025. 11. 3.
グラフェン導電化GFRPの電気抵抗変化による損傷・ひずみセンシング 第17回日本複合材料会議, 2026. 3. 4.
熱可塑性エポキシ樹脂を用いたナノコンポジットの物性の調査 第17回日本複合材料会議, 2026. 3. 4.
分層構造により片面導電と高強度を両立したセルロースナノファイバー/グラフェン複合ヤススフィルム 第17回日本複合材料会議, 2026. 3. 4.