

グラファイト系粒子強化複合材料の成形と特性評価 その2

倉橋直也*

本研究では、脱塩及び粉碎処理を施した膨張グラファイト（EG：Exfoliated Graphite）を不飽和ポリエステルに複合化した成形物について3点曲げ試験を実施した。その結果、脱塩処理を行うことで膨張グラファイト中に残留する塩を除去可能であることが分かったほか、粉碎処理により微粒化することで樹脂との混合性を向上し得ることが明らかとなった。一方で、材料変形時にEGの層構造が欠陥となって作用することに、EG添加量の増加によって成形物の曲げ強度が低下することが明らかとなった。

1. 緒言

粒子強化複合材料は、母材樹脂に粒子状の強化相が充填された構造を持ち、繊維強化複合材料に比して成形性に優れ、力学的に等方的な性質を有することから切削や穿孔などの後加工による材料性能への影響が少ないことを特徴とする材料である。

近年では、カーボンナノチューブ（CNT：Carbon Nano Tube）やグラフェンなどの炭素材料を強化相とする粒子強化複合材料の開発が活発に行われており、様々な成果が報告されている¹⁻⁶⁾。この中でも、単層のグラフェンについては理論弾性率が1TPa、強度が130GPa、さらに炭素原子1つ分の厚みしかない高アスペクト比のシート構造体であることから、粒子強化複合材料の理想的な強化相として注目されている⁷⁾。しかし、このように優れた強化効果をもたらすグラフェンであるが、現状では効率的な大量合成手法が見出されていないために⁷⁾、材料コストの高さが課題となっており、強化手法としての汎用化の障害となっている。

ここで、グラフェンと同じく炭素材料であるグラファイトは、グラフェンが無数に積み重なった構造を持ち、その層間はvan der Waals力により緩やかに結合している⁸⁾。このグラファイトの層間に硝酸及び硫酸などの酸化合物をインターカレートし、これを高温で処理することで、酸化合物の熱分解によって層間が拡張された膨張グラファイト（EG：Exfoliated Graphite）となる。このようにして得られた膨張グラファイトは、ナノオーダーの厚みのグラファイトシートがカードハウス状に組み合わさった構造を持ち、グラフェンの3次元集合体に近似するものとして捉えることができる。したがって、その構造から膨張グラファイトが樹脂の強化相として高いポテンシャルを期待出来るだけでなく、市場価格においてもグラフェンの1000分の1程度

であることから素材コストの面でも大きな魅力を持っている。

以上のことから、本研究では膨張グラファイトの強化相としての効用、特に機械的強度に及ぼす影響について明らかにすることを目的に、膨張条件や表面処理について検討した前報に続き、第2報となる本報では樹脂との混合性及び接着性の改善を行う手法の検討を行い、成形した複合体の曲げ特性について評価を行った。

2. 供試材

試験材の母材樹脂には、高透明性不飽和ポリエステル樹脂（日本特殊塗料製）を用いた。以降の議論においては不飽和ポリエステルをUP（Unsaturated Polyester-resin）と称する。また、樹脂に強化相として添加したEGの原料には、予め層間化合物がインターカレートされたグラファイトであるSMF（榊中越黒鉛工業所）を用いた。

3. 実験

3.1 膨張グラファイトの脱塩処理

前報におけるEGの電子顕微鏡による表面観察の結果、加熱処理を行った後のグラファイト表面には微細な粒が広範囲に点在していることが明らかとなった。そこで、この粒状物質についてEDS分析を行ったところ、硫黄、塩素及びナトリウム等の元素が検出された。すなわち、加熱処理後のグラファイト表面には何らかの塩が形成されていることが推測され、強化相として利用する場合には樹脂との接着性を阻害する要因となることが懸念される。このことから、本報では加熱処理を行ったEGについて半透膜による脱塩処理を行った後に表面観察を行うことでグラファイト表面に生成した塩の除去の可否について検討した。

実験手順については以下の通りとした。まず、卓上マッフル炉（ヤマト科学株）により EG を 1000°C で 1 分間加熱処理を行って膨張させたものから 20g を秤量分取し、600ml の蒸留水中に攪拌混合することでスラリーとした。これをダイアライシスメンブラン（和光純薬工業株）に注入した後に両端を封止し、蒸留水を掛け流しながら 72 時間静置した。その後、ダイアライシスメンブランから取り出したスラリーをステンレスパンに移し替えて恒温乾燥機（ヤマト科学株）にて 105°C で 8 時間絶乾状態となるまで乾燥し、試験に供するまでデシケーター内で保管した。試験は、脱塩処理前後の EG を分析走査電子顕微鏡（日本電子株）により観察を行うとともに、加速電圧 20kV、作動距離 10 mm に設定して EDS（日本電子株）による定性分析を行った。

3.2 膨張グラファイトの微粒化

前報の検討において EG を樹脂に混合する際に粒子径を微粒化するほど混合性が向上する傾向にあることが明らかとなった。したがって、前報以上に EG の微粒化を進めることが出来れば樹脂との混合性をより向上させることが可能になるものと考えられる。また、微粒化することによって副次的に EG 自体の層構造の解砕も進展し、強化相としての性能発現に対しても有利に作用することが期待できる。

このことから、以下の手順により EG の微粒化処理を行った。まず、EG についてアブソリュートミル（大阪ケミカル株）を用いて 24000rpm で 5 分間粉碎した後に加熱処理を行った。その後、3.1 節に示した手順により脱塩処理を施した EG について、再度同じ条件で粉碎を行った。得られた微粒化 EG について、以降は MEG と称する。一連の処理手順を図 1 に示す。

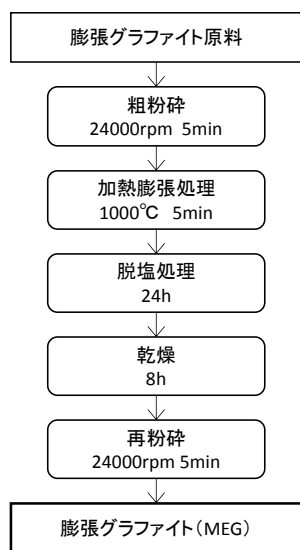


図 1 膨張グラファイトの微粒化手順

3.3 試料の成形

前報の手法に倣い本報では、キャスト法により MEG/UP 複合体を作製し、試料とした。その作製手順としては、まず UP 主剤に MEG を所定の含有率に従って添加し、65°C に設定した真空オープン（ヤマト科学株）にて -60kPa の減圧環境下で 20 分加熱した。なお、本報では MEG の含有率を UP 主剤に対する重量含有率で 0、0.125、0.25、0.5、1、2、4wt% の 7 種類とした。次に、攪拌機（アズワン株）を用いて 1000rpm で 5 分間の攪拌を行った後に、2000rpm で 10 分間の攪拌を行った。その後、硬化剤を所定量加えて泡が生じないように緩やかに攪拌した。そして、得られた混合物を水平台上に設置したテフロン型に流し込み、室温で 24 時間以上静置して硬化させた。最後に、80 度に設定した乾燥機で成形型ごと 4 時間の加温を行い、室温まで冷却してから離型した。本報で作製した試料について整理したものを表 1 に示す。

表 1 成形試験片の MEG 含有率一覧

Sample ID	MEG Content (wt%)
1	0
2	0.125
3	0.25
4	0.5
5	1
6	2
7	4

3.4 3点曲げ試験

成形品の力学特性について評価を行うため、3点曲げ試験を JIS K 7171 に基づき万能材料試験機（インストロン）を用いて実施した。使用した試験片は、成形品から小型試料切断機（株マルトー）により短冊状に切り出したものを用いた。その後、超音波洗浄機で試験片の洗浄を行い、恒温乾燥機を用いて 105°C で 2 時間乾燥させてから、恒温恒湿室にて 23°C、50%Rh の雰囲気中で 24 時間静置し試験に供した。各成形品につき試験片本数は 10 本、スパン長を 64 mm、クロスヘッドスピードを 5 mm/min として試験を実施した。試験片の形状及び寸法は図 2 に示す通りである。

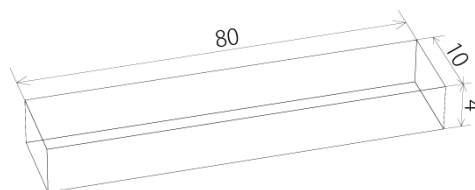


図 2 3点曲げ試験用試験片

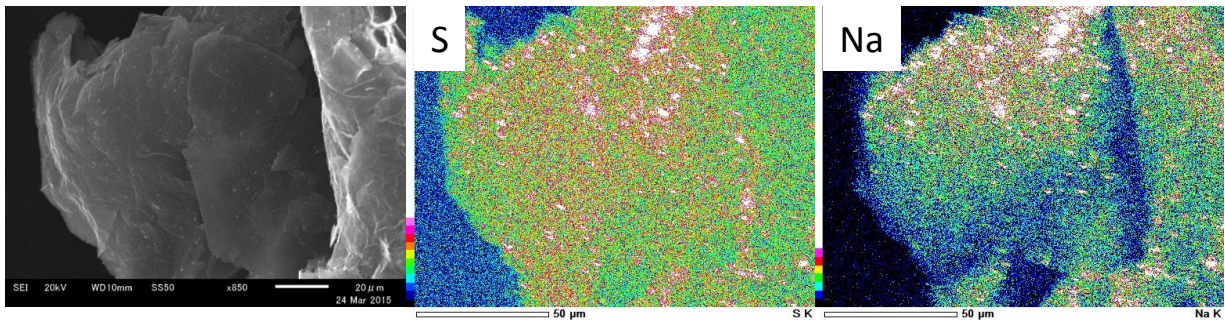


図3 脱塩処理前の膨張グラファイトの電子顕微鏡像及びEDS マッピング像

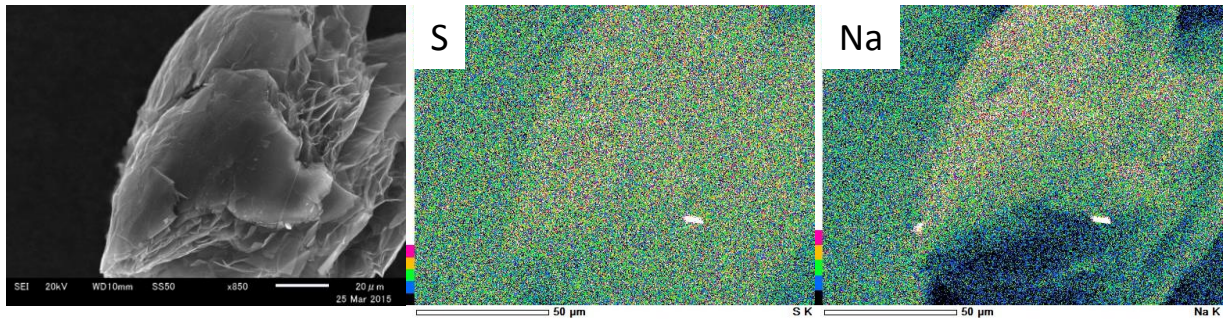


図4 脱塩処理後の膨張グラファイトの電子顕微鏡像及びEDS マッピング像

4. 結果と考察

4.1 表面残留塩の除去

図3に所定の条件で加熱処理を行ったEGの電子顕微鏡像及びEDSによる元素マッピング像を併せて示す。まず、顕微鏡像からグラファイト表面に粒状の物質が分散的に付着していることが分かり、同一視野における元素マッピング像に目を移すと、これらの粒状物質の存在する場所において硫黄及びナトリウムによる強い反応が見られる。このことから、加熱処理後であっても膨張グラファイト表面に硫酸塩が熱分解せずに残留していることが確認できる。

続いて、脱塩処理を行ったEGの電子顕微鏡像及びEDSによる元素マッピング像を図4に示す。図より明らかなように脱塩処理を施したEG表面には脱塩前の試料に見られた粒状物質の分布は見られず、元素マッピングによる結果もこれを裏付けるものとなっている。

以上のことから、本報で実施した半透膜による脱塩処理をEGに施すことで、材料中に残留する塩類の大半を除去可能であることが分かった。

4.2 微粒化処理がEGの構造に及ぼす影響

図5にEG及び再粉碎を行ったMEGについて同一倍率で比較した電子顕微鏡像を示す。図より、再粉碎を加えることで粒子径分布が大幅に小さくなることを見取ることが出来る。そこで、さらに詳しく再粉碎による影響を検証するために、それぞれの粒子を高倍率で観察した結果を図6に示す。まず、粗粉碎の後に加熱

処理を行ったEGについては、特徴的なカードハウス状の構造を保持しており、粗粉碎及び加熱が構造に対して与える影響は軽微であることが伺える。一方、再粉碎を加えたMEGについては大きく様相が異なり、カードハウス状の構造が完全に消失するとともに、球状に変形していることが分かった。

このことは、加熱により膨張させたEGについて粉碎操作を行うことで、粒子径の縮小化を図れるものの、その構造をも大きく変化させてしまうことを表しており、当然のことながら樹脂と複合化した際に当初に期待するような薄片状のグラファイトによる強化機構を実現することが困難となる。このように、再粉碎によりMEGが球状に変形した理由については、今回の研究で用いたアブソリュートミルの機構に負うところが大きいものと考えられる。すなわち、アブソリュートミルは円筒内に設置された回転刃で粉碎を行っており、粉碎の過程において試料自体も円筒内を回転することからEGの外層にあるグラファイトを丸めるような形で粉碎が行われたために、形状が球状に変化したものと説明することが出来る。したがって、EGに期待する強化機構を実現するためには再粉碎にあたり形状変化させないことが望ましいものと考えられ、その再粉碎に用いる手法について今後見直しを行う必要性を示唆する結果となった。なお、補足とはなるが再粉碎処理を加えて微粒化することによってUP樹脂との混合性が大幅に改善されることが確認された。

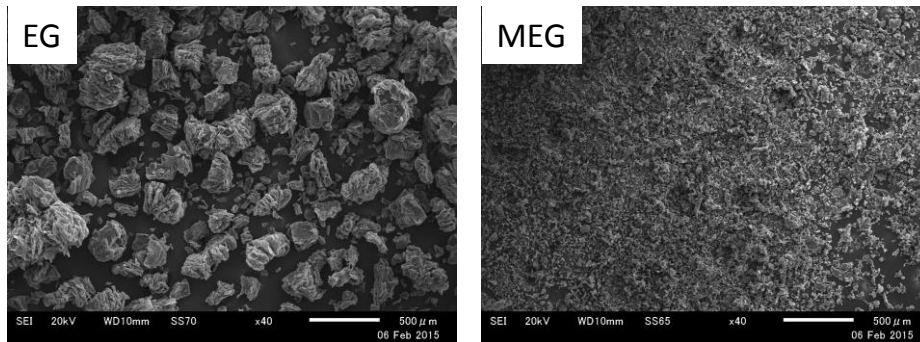


図5 再粉碎前後の膨張グラファイトの電子顕微鏡像 (40倍)

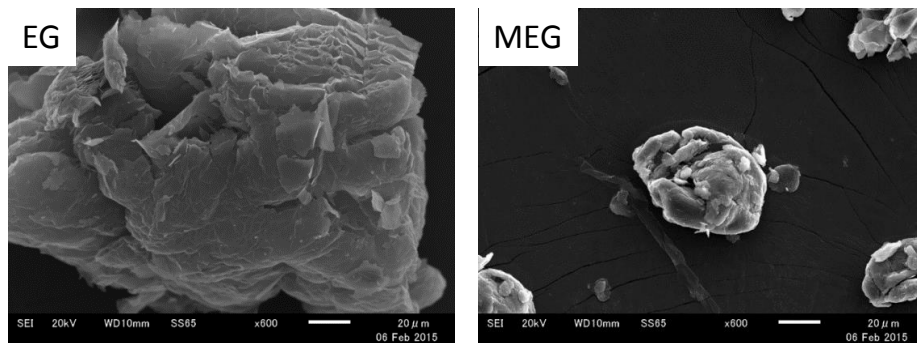


図6 再粉碎前後の膨張グラファイトの拡大顕微鏡像 (500倍)

4.3 膨張グラファイトの添加が強度に及ぼす影響

図7にMEG/UP複合材の弾性率をMEG含有率により整理したものを示す。図より、弾性率についてはMEG含有率の増加に伴って漸増する傾向にあり、4%のMEGが含まれる試料についてはUP樹脂単体に対しておよそ15%程度弾性率が向上していることが分かる。このことは、外力の作用に伴う材料変形をMEG粒子が抑制するように働いていることを表し、MEG外層面における樹脂との接着が比較的良好に行われていることを示すものである。次に、図8にMEG/UP複合材の破断曲げ強度をMEG含有率により整理したものを示す。図より、破断強度はMEG含有率の増加に伴って変動を示しながらも徐々に低下する傾向にあり、最大含有率の4%の試料についてはUP樹脂単体に対して8%程度の弱体化している。この結果は、UP樹脂に複合化したMEG粒子が強化材として作用していないことを表しており、MEG含有率の増加に伴う変化は樹脂中のMEG自体が欠陥となっていることを傍証するものである。

これらのことを総合的に考慮すると、MEG粒子内部に存在する層構造が複合化に伴う弱化の原因となっているものと推測され、EGにより樹脂の強化を図るには更なる微粒化ならび膨張に伴う層構造の解砕を進める必要があるものと考えられる。

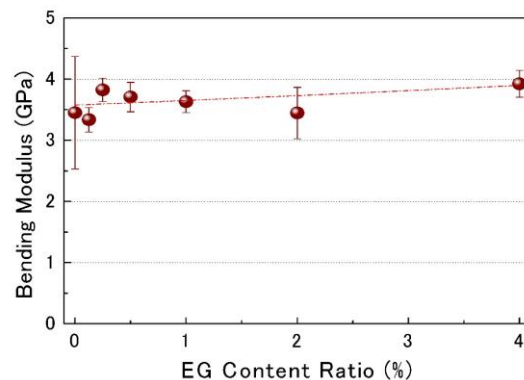


図7 UP/MEG複合体の曲げ弾性率にMEG含有率が及ぼす影響

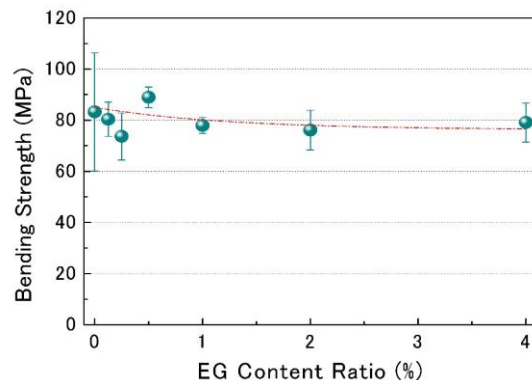


図8 UP/MEG複合体の曲げ強度にMEG含有率が及ぼす影響

5. 結 言

本報では、膨張処理を行ったEGに残留する塩類の除去方法について検討を行うとともに、微粒化を図った上で不飽和ポリエステル樹脂と複合化した成形物の曲げ特性について評価を行った。その結果、以下に示す知見を得た。

1) 膨張グラファイトには塩が残留していることが分かり、これを半透膜による脱塩処理を加えることにより、そのほとんどを除去することが可能であることが分かった。

2) 膨張処理を行った後に再粉碎を加えることにより、膨張グラファイトの粒子径を大幅に低下させることが可能である。ただし、本報で採用した粉碎方法では、再粉碎の過程で球状に変形することが明らかとなり、その粉碎手法については見直しを行う必要がある。

3) 脱塩ならびに再粉碎を行った膨張グラファイトを添加したUP樹脂は、添加量の増加とともに弾性率の向上は得られるものの曲げ強度が低下することが明らかとなり、強化材としての効用は得られなかった。すなわち、現状の複合化手法では膨張グラファイトによる樹脂の強化が困難であることを示しており、当初に期待した膨張グラファイトの薄片状構造を利用した樹脂の強化を行うためには新たなアプローチによる前処理が必要であることが分かった。

参考文献

- 1) T. Watanabe, N. Hu, T. Inoue, N. Takizawa & Y. Li: Journal of the Japan Society for Composite Materials, Vol.39, No.2 (2013)
- 2) T.Ogasawara, K. Nkamoto, T.Tsuda, T.Ogawa, S.Moon, Y. Shimamura & Y. Inoue: Journal of the Japan Society for Composite Materials, Vol.39, No.6 (2013)
- 3) L.Gong, I.Kinloch, R. Young, I. Riaz, R.Jatil & K. Novoselov: Advanced Materials, 22(2010)
- 4) H. Bai, C. Li & G. Shi: Advanced Materials, 23(2011)
- 5) Z. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. Ma, S. Yin, X. Zhang, W. Sun & Y. Chen: Advanced Materials, 20(2008)
- 6) E. Thostenson, W. Li, D. Wang, Z. Ren & T. Chou: Journal of Applied Physics, Vol.91, No.9(2002)
- 7) F. Tanaka & T. Okabe: Journal of the Japan Society for Composite Materials, Vol.38, No.4 (2013)
- 8) M. Toyoda: TANSO, No.233 (2008)