

令和 5 年 6 月 18 日現在

機関番号：33803

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05112

研究課題名（和文）貝殻真珠層を模倣した扁平粒子強化型の高靱性高分子複合材料の研究

研究課題名（英文）Study on nacre inspired platelet reinforced tough polymer composite

研究代表者

黒瀬 隆（Kurose, Takashi）

静岡理科大学・理工学部・准教授

研究者番号：60375326

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：貝殻真珠層の強靱化発現機構を理解するために、貝殻真珠層の内部構造および破壊特性（延性破壊）を模倣した複合材料を作製することに成功した。力学特性を任意に制御可能なエポキシ樹脂マトリクスを適用することで、マトリクス樹脂の力学特性が複合材料の靱性に与える影響を明らかにした。弾性率の低いマトリクス樹脂は、扁平粒子へ伝達するせん断荷重を低下させ、扁平粒子の破壊が抑制されることで複合材料が延性破壊を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子複合材料は繊維で強化される繊維強化複合材料(FRP)が主流であり、これまで扁平粒子が高充填・高配向する複合材料の作製自体が困難であった。本研究により力学特性を制御したエポキシ樹脂マトリクスと高アスペクト比の扁平マイカ強化粒子を用いた高強度・高弾性率を示す貝殻真珠層を模倣する複合材料を作製方法を確立したこと、マトリクス樹脂の力学特性が複合材料の靱性に与える影響を明らかにしたことは意義がある。本複合材料は軽量構造材料であり、モビリティのポデー構造などに適用されれば、燃費向上やCO2排出量低減に貢献することができる。

研究成果の概要（英文）：We succeeded in fabricating a composite material that mimics the internal structure and fracture characteristics (ductile fracture) of shell nacre in order to understand the toughening mechanism of shell nacre. By applying an epoxy resin matrix whose mechanical properties can be arbitrarily controlled, we clarified the effect of the mechanical properties of the matrix resin on the toughness of the composite material. It was clarified that the matrix resin with low elastic modulus reduces the shear load transmitted to the flattened particles and suppresses the fracture of the flattened particles, thereby showing the ductile fracture of the composite material.

研究分野：複合材料

キーワード：複合材料 力学特性

### 1. 研究開始当初の背景

高分子中に扁平無機粒子が高充填・高配向する貝殻の真珠層は、高強度・高弾性率であり、驚くことに、湿潤環境において延性破壊を示す。複合材料の致命的欠点となりうる脆性破壊特性の抑制を目指し、貝殻真珠層を模倣する研究が行われている。扁平粒子が高充填・高配向する複合材料の作製は容易ではないが、これまでに、気液界面に形成させたアルミナ扁平粒子膜を基材に付着させてから高分子溶液を塗布する積層工程を繰り返して作製したキトサン/アルミナ(15vol%)複合材料が、高強度(315MPa)、高弾性率(9.6GPa)、さらに延性破壊(破断ひずみ 12%)を示すことが報告されている<sup>1)</sup>。しかし、この複合材料の作製方法は難易度が高く、適用可能な材料も限定され、異なる粒径の扁平粒子や力学特性が制御された高分子を用いた系統的な実験はなされておらず、扁平粒子強化複合材料の「力学特性」と「材料特性因子の関係」は十分に解明されてない。

我々は、幅広い材料に適用可能で、扁平粒子が高充填・高配向する複合材料を作製する方法を確立し、力学特性を任意に制御できるエポキシ樹脂と高アスペクト比のマイカ扁平粒子を用い、脆性破壊型の高強度・高弾性率を示す貝殻真珠層を模倣する複合材料の作製に成功している。

### 2. 研究の目的

本研究では、貝殻真珠層の強靱化発現機構を理解するために、貝殻真珠層の内部構造(積層構造)および、破壊特性(延性破壊)を模倣した複合材料を作製し、エポキシ樹脂マトリクスの力学特性が複合材料の靱性に与える影響を明らかにする。

### 3. 研究の方法

本研究では2種類のエポキシ主剤を用いる。硬質成分である芳香族(ビスフェノール A)型エポキシ(JER-828、三菱ケミカル(株))、軟質成分である脂肪族型エポキシ(Denacol EX-931、ナガセケムテックス(株))の2種類を主剤として使用した。主剤同士の配合は重量比が、硬質成分:軟質成分=80:20, 60:40, 40:60, 20:80 (wt%)の4つの条件で行った。また、硬化剤として4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(DIC(株))、硬化促進剤として1,2-ジメチルイミダゾール(四国化成工業(株))を使用した。扁平粒子とアスペクト比(粒径/厚さ)が約280のマイカ(Wuhan Changfeng Mica Insulating Material Co., Ltd)を使用した。

マイカ粒子を水に分散させたマイカ水分散液を金属メッシュ上に抄造する。抄造された湿潤マイカシートに濾紙と金属板を載せて、その上から金属ローラーで加圧し吸水、脱水する。その後、オープンで4時間ほど乾燥させることでマイカシートが得られる。乾燥後のマイカシートを50×50 mmに切り出し、マイカシートにエポキシを所定量塗布する。エポキシ樹脂が塗布されたマイカシートを5層積層した後、真空オープンで80℃、30 min、真空状態で含浸させる。熱処理後の完全硬化していないサンプルを金型(50×50 mm)に入れ、熱プレス機で120℃、5 MPa、90 minの条件で硬化させた。全サンプルにおいて、マイカとエポキシの体積分率比は、エポキシ:マイカ=40:60 (vol%)に統一した。

走査型電子顕微鏡(TM3030Plus、日立ハイテクノロジーズ(株))を使用して内部構造観察を行った。サンプルは包埋し、研磨した面を観察した。複合材料は50×10×2 mmの短冊状の試験片に切削加工し、万能力学試験機(AGS-X、島津製作所(株))を用いて3点曲げ試験を行った。

### 4. 研究成果

エポキシ樹脂の主剤の硬質と軟質成分の比率を変えて作製したエポキシ樹脂単体の引張応力-ひずみ曲線をFig. 1に示した。軟質成分が増える程、引張強度が低下することが確認できる。応力-ひずみ曲線を積分した靱性値をFig. 2に示した。軟質成分60wt%のエポキシ樹脂が最も高い靱性値を示した。このようにマトリクス樹脂の力学特性を大きく制御できる手法を確立した。

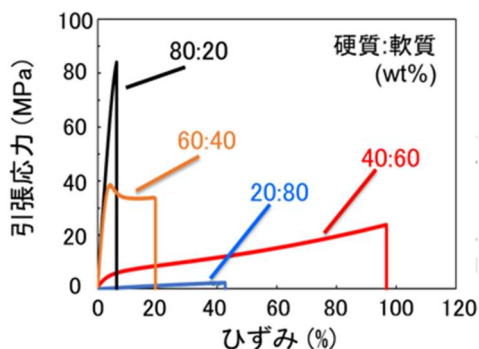


Fig. 1 エポキシ樹脂の引張試験結果.

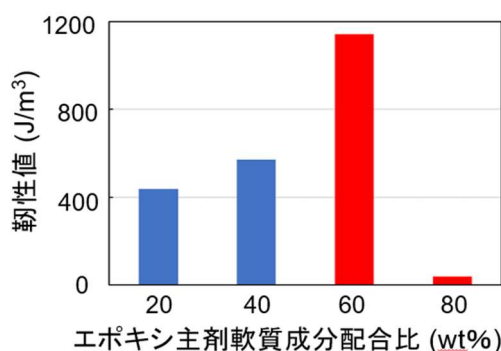


Fig. 2 エポキシ樹脂の靱性値.

作製した複合材料の曲げ応力-ひずみ曲線を Fig. 3 に示した。エポキシ樹脂マトリクス成分中の軟質成分が 20wt% の複合材料は弾性率と曲げ強度が最も高く、弾性率 66GPa、最大曲げ応力 320MPa と非常に高い値を示した。また、エポキシ樹脂マトリクス成分中の軟質成分が増える程、弾性率と最大曲げ強度は低下した。エポキシ樹脂マトリクス成分中の軟質成分が増える程、最大曲げ強度を示すひずみは大きくなる。応力-ひずみ曲線の形に着目すると、軟質成分が 20、40wt% の複合材料は最大応力を示した後、急激に応力が低下する脆性破壊で見られる挙動を示す。一方、軟質成分が 60、80wt% の複合材料では最大応力を迎えた後、比較的緩やかに応力が低下する延性破壊で見られる挙動を示した。

曲げ応力-ひずみ曲線を積分して得た破壊靱性値を Fig. 4 に示した。軟質成分が 60wt% のエポキシ樹脂を用いた複合材料の靱性値が極大値を示す。これは複合材料中のエポキシ樹脂の主剤の軟質成分が 60wt% を越えると Fig. 1 に示したように延性挙動を示すこと、また、延性挙動を示す複合材料の中では、軟質成分 60wt% のマトリクス樹脂が最も高い靱性値を示すことが理由だと考えられる。

Fig. 5 にエポキシ樹脂の主剤の硬質と軟質成分の比率を変えて作製した複合材料の曲げ試験後の破断面を示した。軟質成分が 20、40wt% の複合材料の破断面には、マイカ粒子の破壊が確認される。一方、軟質成分が 60、80wt% の複合材料の破断面には破壊していないマイカ粒子が散見された。複合材料の曲げ試験において、軟質成分が 20、40wt% の複合材料ではマトリクス樹脂の弾性率が高く、マイカ粒子が破壊に至る高いせん断力が伝達したと考えられる。一方、軟質成分が 60、80wt% の複合材料では、マトリクス樹脂の弾性率が低いために、マイカ粒子に伝達されるせん断力も低く、破壊に至らないマイカ粒子が存在するものと考えられた。

本研究により、貝殻真珠層の内部構造(積層構造)および、破壊特性(延性破壊)を模倣した複合材料を作製することに成功した。また、エポキシ樹脂マトリクスの力学特性が複合材料の靱性に与える影響を明らかにすることができた。マトリクス樹脂の弾性率が低下することで、扁平粒子へのせん断荷重が低下し、扁平粒子の破壊が抑制されることで複合材料は延性破壊を示すと考えられた。

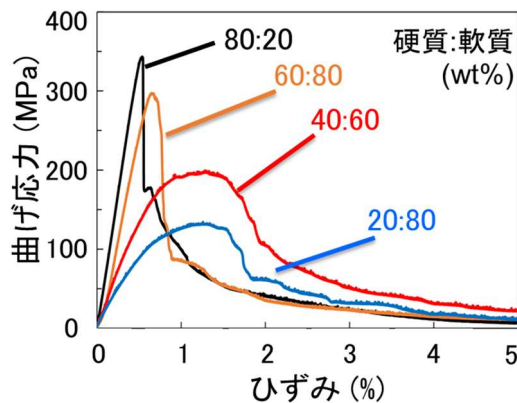


Fig. 3 複合材料の応力-ひずみ曲線

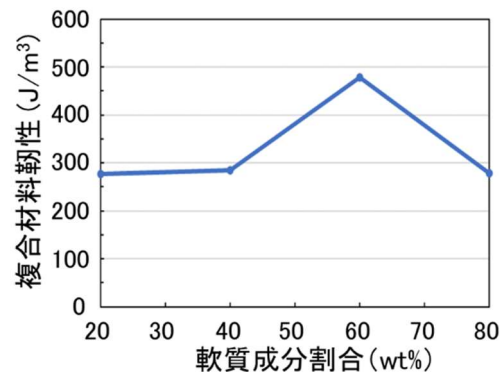


Fig. 4 軟質成分割合と破壊靱性値

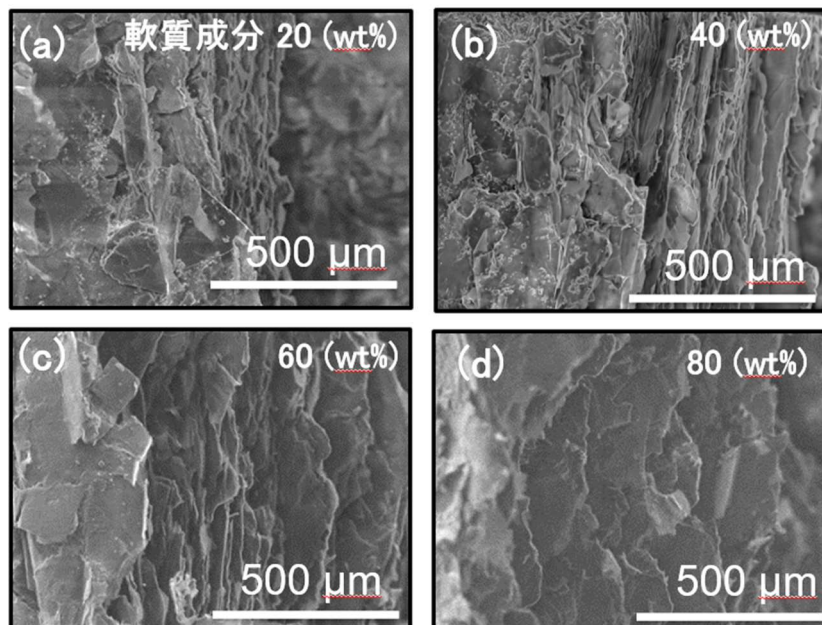


Fig. 5 エポキシ樹脂の軟質成分の異なる複合材料の破断面。

#### <引用文献>

1) L. J. Bonderer, A. R. Studart, L. J. Gauckler, Bioinspired design and assembly of platelet reinforced polymer films, 319(5866), 1069-73(2008).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sako Yutaro, Kurose Takashi, Ishigami Akira, Ito Hiroshi	4. 巻 85
2. 論文標題 Effect of Flake Surface Treatment on Mechanical Properties of Aluminum Flake Filled Epoxy Resin Composites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Institute of Metals and Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/jinstmet.J2021002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 土門和暉, 小林豊, 石神明, 黒瀬隆, 伊藤浩志
2. 発表標題 貝殻真珠層構造を模倣したエポキシ/マイカ複合材料の作製および機械特性評価
3. 学会等名 一般社団法人プラスチック成形加工学会 第30回（令和4年度）秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土門和暉, 石神明, 黒瀬隆, 伊藤浩志
2. 発表標題 貝殻真珠層構造の構造を模倣したエポキシ/マイカ複合材料の作製および物性評価
3. 学会等名 公益社団法人自動車技術会2022春季大会 No5, 第4部
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土門 和暉、石神 明、黒瀬 隆、伊藤 浩志
2. 発表標題 貝殻真珠層構造を模倣した複合材料の作製と機械特性評価
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 迫優太郎, 黒瀬隆, 伊藤浩志
2. 発表標題 アルミニウムフレーク充填エポキシ樹脂複合材料の作製と力学特性評価
3. 学会等名 一般社団法人プラスチック成形加工学会第31回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 迫優太郎, 黒瀬隆, 伊藤浩志
2. 発表標題 アルミニウムフレーク充填複合材料におけるフレーク表面処理の影響
3. 学会等名 公益社団法人日本金属学会2020年秋期(第167回)講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 複合部材の製造方法及び板状複合部材	発明者 土門和暉、黒瀬隆、 伊藤浩志、三宅裕 一、永井隆之、上田	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-126282	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	伊藤 浩志  (Ito Hiroshi)  (20259807)	山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授   (11501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------