

The Micromeritics No.62 (2019) 51-58 DOI: 10.24611/micromeritics.2019011

樹脂系複合材料における低次元粉体フィラーの添加効果

Additive Effect of Low-Dimensional Powder Filler in Development of Resinous Composite Materials

堀田 裕司 Yuji HOTTA

 (国研)産業技術総合研究所構造材料研究部門研究グループ長 Group leader, Structural Materials Research Institute,
 National Institute of Industrial Science and Technology (AIST), JAPAN

抄 録

CO₂ 削減目標が掲げられているパリ協定, 国連サミットで採択された SDGs (Sustainable Development Goals (持続可能な開発目標)) など,人類の持続可能な社会を構築するべき目標が定められている。 この様な社会的背景の中で,軽量性の観点から樹脂 (プラスチック)系の複合材料が注目され,情 報・家電・輸送機器・福祉医療機器・ロボットなどの各種産業分野において重要な材料となっている。 一方で,樹脂の機能性や機械特性は低く,その物性向上に粉体フィラーの果たす役割は大きい。特 に繊維状,板状のアスペクト比の大きな低次元フィラーは複合材料の開発において注目されている。 本稿では,機械的な粉体処理によって,低次元フィラーを高アスペクト比化するための粉体処理プ ロセスについて述べるだけではなく,機能系(高熱伝導性複合材)と構造系複合材料(CFRP)の機 能物性と成形性向上における低次元フィラー(六方晶窒化ホウ素;h-BN)の添加効果とその有用性 について紹介する。

ABSTRACT

In the Paris Agreement and SDGs (Sustainable Development Goals), the goal to establish a sustainable society was adopted. From this background, resin-based composite materials with light weight property have an attention. In particular, the composite materials having light weight property are important for various industrial fields such as information, electricity, transportation, welfare medical, robots, sports and so on. On the other hand, resin materials (plastics) have low functionality and mechanical properties compared to ceramic and metal materials. In the development of composite materials, powder as a filler plays a large role in the improvement of material properties. Therefore, R & D on the improvement of functional and mechanical properties, and formability have been actively carried out. In this paper, the effect of low dimensional filler addition on improvement of functional properties and formability of composite materials, two-dimensional h-BN filler with high aspect ratio was prepared by mechanical powder processing. Addition of the developed h-BN filler led to improvement of the functionality and formability on the composite at low filler loading.



1 はじめに

人類が持続可能な社会を構築することを目標と して、国連サミットで 2015 年に SDGs (Sustainable Development Goals (持続可能な開発目標)) が採択 され、さらには2016年にパリ協定が発効された。 2013年における世界の CO₂ 排出量(322 億トン)の うち、日本は4%程度の排出量である。しかしながら、 日本においては 2030 年までに 2013 年比で 26%の CO2 削減が、パリ協定では目標¹¹となっている(図 1)。そのため、CO。削減目標に向けた多様な材料開 発とシステムつくりは不可欠となっている。その中 で、軽量性の観点から樹脂(プラスチック)系の複 合材料が注目され、情報・電気・輸送機器・福祉医 療機器・ロボットなどの各種産業分野において重要 な材料として期待されている。一方で、プラスチッ クの機能性や機械特性の物性はセラミックスや金属 と比較して乏しく、物性向上のために粉体フィラー を樹脂と複合化した複合材料の開発は重要となって いる。

フィラーには、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ 素、シリカなどの三次元の球状形態、タルク、マイカ、 グラフェン、六方晶窒化ホウ素(h-BN)などの二 次元の板状形態、カーボンナノチューブ、セルロー スナノファイバーや炭素繊維などの繊維状の一次元 形態がある。特に低次元形態のフィラーは、その形 態から材料の機能性や強度・弾性率などの機械特性、 耐疲労特性の向上において魅力的な素材である。当 グループでは、一次元形態のフィラーとしてナノセ ルロース^[2], カーボンナノチューブ^[3] 及び炭素繊維, 二次元形態のフィラーとしてマイカ^[4] や h-BN^[5,6] を 対象として,フィラーの高アスペクト化のための機 械的な粉体処理プロセス開発および,そのフィラー を用いた複合材料の物性や成形性向上に関して研究 開発を進めている。本稿では,例として一次元(炭 素繊維),二次元(h-BN)の低次元形態のフィラー を用いた機能系と構造系複合材料のトピックについ て述べ,複合材料の物性向上への低次元フィラーの 魅力や粉体処理プロセスの役割について紹介させて 頂く。

2 粉体プロセスを利用した二次元形態の高ア スペクト比 h-BN フィラーの開発

樹脂系材料の熱伝導率の向上のためには,高熱伝 導性を有するアルミナや窒化アルミニウムなどの球 状セラミックフィラーを大量に樹脂と複合化し,熱 伝導パスを形成させることによって高熱伝導化を図 る研究が多数報告されている^[7-10]。しかしながら, 樹脂と比較してセラミックスフィラーの比重は大き いため,樹脂中にフィラーを高充填すると材料の重 量が増し,樹脂特性の軽量性が損なわれる。また, フィラー充填量の増大により材料自体が脆くなるこ とから実用上の問題を生じることが指摘されてい る。そのため,低フィラー充填量での樹脂系複合材 料の機能発現に関する研究開発は重要な課題である。

h-BN は,様々なセラミックスフィラーの中でも 軽量,低硬度,絶縁性且つ高熱伝導性の特性を有す



日 標 2005年比 2030年までに GDP あたり 60 ~ 65%削減 China 2013年比 2030年までに 26% 削減 Japan India 2005年比 2030年までに GDP あたり 33 ~ 35% 削減 Russia 1990 年比 2030 年までに 70から75%に抑制 EU 1990年比 2030年までに 40% 削減 2005年比 2030年までに 26~28%削減 USA



ることから樹脂系複合材料のフィラーとして注目さ れている。h-BNは、板状粒子が積層した二次元形 態を有している。熱伝導率の向上においては、同じ 充填量でも高アスペクト比ほどパーコレーション状 態を引き起こすため、熱伝導パスを形成すること によって低フィラー充填量で複合材料の熱伝導率 向上が期待される^[11]。そのため、板状フィラーで ある h-BN では、粉砕を抑制しながら積層構造から 板状粒子を剥離させて高アスペクト比の h-BN フィ ラーを開発することが重要となる。h-BNの様な積 層板状フィラーの剥離技術はいくつか報告されてい る。積層体の層間は van der Waals 力などの比較的弱 い結合によって形成されているため、スコッチテー プで剥離を繰り返すことで, 単層に近い剥離シート を得ることが可能である^[12]。しかしながら、工業的 にフィラーを取り扱う上では、処理量や処理速度の スケールアップが必要であり, 機械的な粉体処理プ ロセスの検討が必要となる。機械的な剥離プロセス 技術の検討例としては、超音波法^[13]、流体の渦を利 用した Vortex fluid 法^[14] が報告されているが, 超音 波法ではキャビテーションが液中に存在する粉体に

様々な方向から付与される。そのため、h-BN フィ ラーの粉砕が引き起こされること、長時間の操作を 必要とすることなどの問題があり、高アスペクト比 のh-BN フィラーを得られていないのが現状である。 効率よく且つ粉砕を抑制しながら板状粒子の剥離を 行うためには、積層粉体の積層面に向かって強い せん断力を付与できる湿式ジェットミル^[15]や回転 ディスクミル^[16]の様な流体のせん断力を活用した 機械的な粉体処理プロセスが有用となる。これらせ ん断力を活用した h-BN の剥離モデルを図2に示す。 形状異方性の高い h-BN は、流体の流れに従って配 向するため、h-BN の端面に向かってせん断力が加 わり、h-BN の積層体から剥離粉体を得ることが期 待できる。超音波処理,湿式ジェットミル処理,回 転ディスクミル処理によって作製した h-BN 粉体お よび原料 h-BN における粒度分布および厚さ分布か ら算出した粒子径(D₅₀)と厚さ(T₅₀)を表1に示 す。超音波による処理では、原料の h-BN と比較し て厚さは若干低下しているが、粒子径も小さくなっ ており粉砕が引き起こされていることが分かる。そ の結果,超音波処理ではアスペクト比(D₅₀/T₅₀)の



図2 湿式ジェットミル,回転ディスクミルによる h-BN の剥離モデル Fig. 2 Exfoliation model of h-BN powder by wet-jet milling and rotating disk milling equipment.

表1 原料 h-BN 及び処理の異なる剥離 h-BN のメジアン径 (D₅₀), メジアン厚さ (T₅₀), アスペクト比 (D₅₀/T₅₀) **Table 1** Medium diameter (D₅₀), medium thickness (T₅₀), and aspect ratio (D₅₀ / T₅₀) of raw h-BN and h-BN exfoliated by different milling methods.

	粒子径 (D50, µm)	平均厚さ (T ₅₀ , µm)	アスペクト比 (D ₅₀ /T ₅₀)
原料 h-BN	13.8	0.162	85
超音波処理 h-BN	9.2	0.107	86
湿式ジェットミル処理 h-BN	13.2	0.048	275
回転ディスクミル処理 h-BN	13.5	0.090	150

向上は見られない。一方,湿式ジェットミルや回転 ディスクミルの様なせん断場での処理では、原料の h-BNの粒子径はほとんど低下せず、厚さは低下し ていることが分かる。つまり、せん断流による粉体 処理プロセスを利用することで、処理工程での粉砕 を抑制しつつ h-BNの剥離が進行することを意味す る。このことから、せん断場を利用した機械的な粉 体処理プロセスによって、高アスペクト比の h-BN フィラーを効率的に作製することが可能となる。

同じ粉体充填量で樹脂中に h-BN を複合化した場 合, 高アスペクト比の h-BN フィラーで作製した複 合材料の熱伝導率は, 効率的な熱伝導パスの形成に よって向上することが予測できる。実際、剥離した 高アスペクト比の h-BN をポリアミド6 (PA6) に 10~40 vol%の充填量で h-BN を複合化した複合材 料の熱伝導率は、図3に示す様に1.5~2倍の熱伝 導率向上が見られ、高アスペクト比すなわち二次 元形態の高度化が複合材料の機能物性の向上に寄 与することが分かる。具体的には、剥離 h-BN フィ ラーを用いた複合材料の熱伝導率は、フィラー充 填量 10 vol % で 1 W/m·K のものが 2 倍の 2 W/m·K, 40 vol%の充填量で4W/m·Kのものが7W/m·K以 上まで向上する。せん断場での粉体処理プロセス による高アスペクト比の h-BN フィラー開発は、低 フィラー充填量での複合材料の熱伝導性向上に大き く寄与する。また, 原料 h-BN の複合材料(充填量: 20 vol %)の熱伝導率は 2 W/m·K を示すが,高アス ペクト比の剥離 h-BN フィラーを用いることで、1/2 量の 10 vol % 充填量で同等の熱伝導率の値を示す。 このことは、より軽量な高機能複合材料を形成させ ることが可能であることを意味する。さらに、図の 中に示している SEM 像は、原料 h-BN フィラーお よび剥離 h-BN フィラーで作製した複合材料(充填 量:20 vol%)の破断面である。明らかに破断面の 様子が異なり,原料 h-BN フィラーを用いた複合材 料の場合、フィラーはほとんど観察されないが、剥 離 h-BN フィラーを用いた複合材料の場合では h-BN フィラーの様子が観察される。すなわち、剥離に伴 うフィラー数が多くなり、パーコレーションによる 熱伝導パスが形成されることが示唆される。この様 に, 粉体の剥離プロセスは, 樹脂系の複合材料にお いて高比重のセラミックスフィラーの使用量の低減 化を導き, 軽量特性を有した高機能性の樹脂系複合



図3 原料 h-BN フィラー,剥離 h-BN フィラーを用い た複合材料の熱伝導率





- 図4 原料 h-BN フィラー,剥離 h-BN フィラーを用いた複合材料(充填量:2.5 vol%)の曲げ強度(●)と曲げ弾性率(▲)
- Fig. 4 Flexural strength (circle mark) and flexural modulus (triangle mark) of raw h-BN / epoxy and exfoliated h-BN / epoxy (filler loading : 2.5 vol %).

材料開発に寄与する。

また,材料を実用的に用いる場合,振動場や応力 場が材料にかかることになるため,機能物性だけで なく強度などの機械特性や疲労特性の把握が必要 となる。剥離 h-BN とエポキシを複合化した複合材 料の曲げ強度と曲げ弾性率を図4に示す。曲げ強 度,曲げ弾性率の機械特性は剥離 h-BN を用いるこ とで,原料 h-BN の複合材料と比較して14%向上し ている。つまり,剥離によって高アスペクト比化し た h-BN フィラーは複合材料の機械特性向上に寄与



- 図5 原料 h-BN フィラー,剥離 h-BN フィラーを用いた複合材料(充填量:2.5 vol%)の疲労特性。周波数5 Hz,応力 36 MPa で試験実施
- Fig. 5 Fatigue measurement of raw h-BN / epoxy and exfoliated h-BN / epoxy (filler loading : 2.5 vol %, measurement frequency: 5 Hz, stress: 36 MPa).

することが見出される。原料 h-BN フィラーよりも 剥離 h-BN フィラーはアスペクト比が大きく且つ粒 子数が多いため、複合材料における破壊進展の分散 が引き起こされ、機械物性の向上に寄与したと考え られる。さらに、複合材料の曲げ疲労特性を評価し た結果を図5に示す。

周波数5 Hz で 36 MPa の一 定応力を付与し続けた場合の破断までの繰り返し数 が, 原料 h-BN フィラーを充填した場合, 10⁵ 回であっ たのに対し、剥離 h-BN フィラーを充填した複合材 料では 107 回でも破断しなかった。高アスペクト比 の剥離 h-BN によって機械・疲労特性が向上,すな わち材料としての信頼性が向上することを示唆して いる。この様に、機械的な粉体処理プロセスを活用 することによって高アスペクト比の高機能性低次元 フィラーの開発が可能であり、樹脂系複合材料の軽 量且つ低フィラー充填での機能性発現効果を導く。 さらには機械特性および疲労特性向上に伴う信頼性 の付与が実現可能である。

3 一次元形態の繊維フィラーを用いた構造系 複合材料への粉体のアドバンテージ

炭素繊維などの一次元形態の「軽くて強い」特徴 を有する繊維は樹脂を複合化することによって,軽 量構造材料として自動車や航空機,産業機器,ス

ポーツなどの様々な分野で期待あるいは利用されて いる。特に、熱可塑性樹脂をマトリックスとして 用いた炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は、加 熱による溶融特性が優れることから、成形時間の短 縮などの生産性に係るコスト低減が期待され、新し い高速成形技術の研究開発が活発に行われている。 しかしながら、熱可塑性樹脂の熱伝導率は約0.1~ 0.3 W/m·K 程度であり、10 W/m·K の熱伝導率を持 つ炭素繊維と比較して極めて低い。この物性の違い によって、CFRPの高速成形プロセスの一つとして 期待されているマイクロ波などの電磁波加熱成形^[17] では、炭素繊維が加熱されると樹脂へ熱は伝わりに くいために、複合材料中で熱が籠ることになる。そ の結果、繊維近傍の樹脂が過度に熱せられ、熱劣化 が引き起こされる問題が生じる。そのため、CFRP の熱劣化抑制を考慮したマトリックスの開発は研究 開発課題の一つである。本項では、電磁波(マイク ロ波) での CFRP 成形を実現するため、マトリック スの熱伝導率を h-BN を添加することによって制御 し、その熱伝導率が CFRP の熱劣化や成形などに与 える効果について紹介する[18-20]。

図6は、熱伝導率の低いポリアミド6(PA6)と 不連続炭素繊維からなるCFRP, PA6とh-BNから なる高熱伝導性マトリックスから作製したCFRP に、マイクロ波をそれぞれ15秒,60秒間照射した 後の破断面の様子である。h-BNおよび樹脂は炭素 繊維と比較して誘電率が低いためマイクロ波の吸収 が弱く加熱されないが、炭素繊維は誘電率が高いた めにマイクロ波を選択的に吸収し急速に加熱され



- 図6 一般的な PA6 マトリックス,高熱伝導化した h-BN/PA6 マトリックスの CFRP にマイクロ波 (MW)を照射した後の破断面の様子。マイクロ 波照射時間は、それぞれ 15 秒と 60 秒
- Fig. 6 Fractural surface of microwave (MW)-irradiated CFRP composites with convectional matrix (PA6) and high-thermal conductive matrix (h-BN/PA6). MW irradiation time: 15 s and 60 s.

る。高熱伝導化していないマトリックスで構成され た CFRP においては、マイクロ波照射によって炭素 繊維近傍の樹脂が分解し、空孔が観察される。一 方で、マトリックスに高熱伝導性フィラーの h-BN を複合化した高熱伝導性マトリックスで構成した CFRP は 60 秒間マイクロ波を照射したにもかかわ らず、マトリックスに熱分解の様子は見られない。 この様に、熱伝導性の粉体フィラーを利用してマト リックスを高熱伝導化することによって、複合材料 の繊維と樹脂の界面の熱劣化を抑制する効果が引き 起こされる。

CFRP を高速に成形するためには、マトリックス の樹脂へ熱を高速に伝播させる必要がある。ポリ プロピレン (PP) ペレット, 原料および剥離した h-BN を PP に複合化した h-BN/PP ペレット(h-BN 含有量:2.5 vol%)を、それぞれ加熱プレスして フィルム化し、図7に示す様なフィルムに1本の炭 素繊維を挟み込んだ炭素繊維 /PP および炭素繊維 / h-BN/PPの試料を作製した。PP および原料 h-BN/ PP, 剥離 h-BN/PP フィルムの熱伝導率はそれぞれ 0.12 W/m・K. 0.26 W/m・K. 0.44 W/m・K であり. 原 料 h-BN および前項で紹介した剥離 h-BN を複合化 することで高熱伝導化したマトリックスを準備でき る。作製した試料に対して 0.1W の出力でマイクロ 波照射を行い、赤外線サーモグラフィカメラを用い て試料の熱伝播を観察した熱画像が図8である。炭 素繊維の軸方向に対する直交方向において、h-BN/ PP/ 炭素繊維が PP/ 炭素繊維と比較して熱分布の幅 が広くなり、熱伝播が引き起こされていることが分 かる。また、剥離 h-BN をマトリックス樹脂に含有

した場合、原料 h-BN を複合化したマトリックス樹 脂と比較して熱伝播挙動が大きくなっており、h-BN の剥離化の効果が観察される。このことから、粉 体処理プロセスによって作製した剥離 h-BN のマト リックスへの添加は、CFRPの成形における熱伝播 に有効に働くと考えられる。また、マイクロ波を 10 秒間照射した際の繊維からの距離と温度分布の 関係を図9に示す。グラフ横軸の0mmは炭素繊維 の位置を示している。炭素繊維から1mm 離れた位 置の温度変化に注目すると、PP/炭素繊維では室温 から 60°C に, 原料 h-BN/PP/ 炭素繊維では室温から 70°C, 剥離 h-BN/PP/ 炭素繊維では室温から 100°C と温度が上昇している。この現象は、マトリックス を粉体フィラーで僅かに高熱伝導化することで、前 述した様にマトリックスの熱劣化を抑制するだけで なく, 高速に熱伝播と試料温度の均質化が図れるこ とを示している。実際、マトリックスを h-BN 粉体





- 図7 マトリックスの熱伝播を観察するための試料
- Fig. 7 Sample preparation for observing heat propagation to matrix from heated carbon fiber.
- 図7で作製した試料にマイクロ波照射(出力: 0.1W)したときの熱伝播の様子。上写真:PPマ トリックス,中写真:原料 h-BN/PPマトリックス, 下写真:剥離 h-BN/PPマトリックス。h-BNの充 填量:2.5 vol%。点線は剥離 h-BN/PPマトリッ クスを使用した試料の熱伝播の幅を表す
- Fig. 8 State of heat propagation when irradiating microwave at 0.1 W power on specimen prepared in Fig 7. Top photograph : PP matrix, middle: raw h-BN/ PP matrix, and bottom photograph: exfoliated h-BN/ PP matrix. h-BN solid loading: 2.5 vol %. The width between dotted lines represents the heat propagation of sample using exfoliated h-BN/PP matrix.



- 図9 マイクロ波を10秒照射した時の,図7で準備した試料の炭素繊維からの距離と温度の関係。□:
 PPマトリックス、▲:原料 h-BN/PPマトリックス、●:剥離 h-BN/PPマトリックス。h-BNの充填量:2.5 vol%
- Fig. 9 Relationship between the distance from carbon fiber and temperature on specimen prepared in Fig 7 when irradiating microwave for 10 sec. Square mark: PP matrix, triangle mark: raw h-BN/PP matrix, and circle mark: exfoliated h-BN/PP matrix. h-BN solid loading: 2.5 vol %.

で高熱伝導化した CFRP に関してのマイクロ波を用 いた成形の様子を示す(図10(a))。この時,マイ クロ波照射よって25秒で成形が可能であった。一 般的に1分以内での成形が目標の CFRP 分野におい ては,高機能な粉体フィラーを用いることで,高速 に CFRP の成形を実現できることを示唆している。 一方,h-BN フィラーを添加していないマトリック ス樹脂を用いた CFRP においては9分間マイクロ波 照射したとしても図10(b)に示す様に成形は出来 ず,さらに熱劣化が観察された。この様に粉体処理 プロセスによって開発した低次元フィラーは,低次 元の繊維フィラーで構成された構造系複合材料の成 形性を改善することができる。



- 図 10 マイクロ波 (MW) 照射による CFRP の成形。(a) h-BN で高熱伝導化したマトリックスで構成し た CFRP, (b) 一般的な樹脂マトリックスで構成 した CFRP。MW 照射時間: (a) 25 s; (b) 9 min.
- Fig. 10 Molding of CFRP by microwave irradiation. (a) CFRP composed of h-BN / resin matrix with high thermal conductivity and (b) CFRP composed of conventional resin matrix. MW irradiation time: (a) 25 s and (b) 9 min.

4 おわりに

樹脂系の機能性および構造系複合材料は、その軽 量性から地球環境保全すなわち持続的社会構築のた めの材料として期待される。一方で、樹脂(プラ スチック)の物性は低いため、セラミックスなどの 粉体フィラーを複合化した複合材料の開発が重要と なっている。そのため、物性を向上させるためには 粉体フィラーの役割は大きい。本稿では、機能系と 構造系複合材料の物性向上と成形性向上において, 低次元の h-BN フィラー,並びに機械的な粉体処理 プロセスが果たす役割について紹介させて頂いた。 粉体を如何に処理するかで、複合材料の物性や成形 性に影響を与えるため、複合材料の研究開発の展開 には粉体工学的な発想は必要不可欠である。一方で, 素材(粉体,繊維,樹脂)-材料化(複合化)-部材 化(成形)に至る複合材料の研究開発の流れの中で, 機械、材料、粉体、化学等の様々な研究分野の研究 者と技術者が横断的に携わることで、 複合材料の開 発展開が益々活発化することを期待する。

References

- [1] 平成27年度エネルギーに関する年次白書(エネル ギー白書2016),第3章パリ協定を踏まえたエネ ルギー政策の変革,経済産業省資源エネルギー庁, (2017)109-113.
- [2] Sato K., Tominaga Y., Hotta Y., Shibuya H., Sugie M., Saruyama T., Cellulose nanofiber/nanodiamond composite films: Thermal conductivity enhancement achieved by a tuned nanostructure, Adv. Powder Tech.,

29 (2018) 972-976.

- [3] Yan X., Imai Y., Shimamoto D., Hotta Y., Influence of kneading time on network formation and electrical properties of wet jet milling treated and untreated SWCNT reinforced polyamide 6 nanocomposites by impedance spectroscopy, Polymer, 80 (2015) 18–26.
- [4] Tominaga Y., Fukushima K., Takezawa Y., Shimamoto D., Imai Y., Hotta Y., Exfoliation of non-swelling muscovite on dodecylammonium chloride intercalation between layers using wet-jet milling, Adv. Powder Technol. 28 (2017) 1911–1919.
- [5] Tominaga Y., Sato K., Shimamoto D., Imai Y., Hotta Y., Wet-jet milling-assisted exfoliation of h-BN particles with lamination structure, Ceram. Inter., 41 (2015) 10512–10519.
- [6] Tominaga Y., Sato K., Yan X., Shimamoto D., Imai Y., Hotta Y., Exfoliation of hexagonal boron nitride using wet-rotating disc milling, J. Ceram. Soc. Jpn., 123 (2015) 512–515.
- [7] Xu Y., Chung D.D.L., Mroz C., Thermally conducting aluminium nitride polymer-matrix composites, Composites Part A, 32 (2001) 1749–1757.
- [8] Ishida H., Rimdusit S., Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine, Thermochimica Acta, 320 (1998) 177–186.
- [9] Sato K., Horibe H., Shirai T., Hotta Y., Nakano H., Nagai H., Mitsuishi K., Watari K., Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces, J. Mater. Chem., 20 (2010) 2749–2752.
- [10] Shimamura A., Hotta Y., Hyuga H., Kondo N., Hirao K., Effect of amounts and types of silicon nitride on thermal conductivity of Si₃N₄/epoxy resin composite, J. Ceram. Soc. Jpn., 123 (2015) 908–912.
- [11] Nielsen L.E., The thermal and electrical conductivity of two phase system, Ind. Eng. Chem. Fundam., 13 (1974) 17–20.
- [12] Pacile D., Meyer J., Girit C.O., Zettl A., The two-

dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes, Appl. Phys. Lett., 92 (2008) 133107.

- [13] Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I., Holland B., Byrne M., Gun'Ko Y.K., High-yield production of graphene by liquidphase exfoliation of graphite, Nat. Nanotechnol., 3 (2008) 563–568.
- [14] Chen X., Dobson J.F., Raston C.L., Vortex fluidic exfoliation of graphite and boron nitride, Chem. Commun., 48 (2012) 3703–3705.
- [15] Hotta Y., Shirai T., Sato K., Yilmaz H., Watari K., Hydrodynamic interaction of particles in Al₂O₃ slurries prepared by different milling methods, J. Am. Ceram. Soc., 92 (2009) 1198–1202.
- [16] Tominaga Y., Hotta Y., Effect of process conditions on wet-rotating disc milling for exfoliation of hexagonal boron nitride, J. Soc. Powder Tech. Japan, 54 (2017) 437–441.
- [17] Shimamoto D., Imai Y., Hotta Y., Kinetic study of resin-curing on carbon fiber/epoxy resin composites by microwave irradiation, Open J. Compo. Mater., 4 (2014) 85–96.
- [18] Shimamoto D., Imai Y., Hotta Y., Suppression of thermal degradation for interface between carbon fiber and resin matrix in carbon fiber reinforced thermoplastic using hexagonal boron nitride, J. Ceram. Soc. Jpn, 122 (2014) 732–735.
- [19] Shimamoto D., Tominaga Y., Imai Y. Hotta Y., Improvement of thermal propagation in carbon fiber/ thermoplastic composite with hexagonal boron nitride powder, J. Ceram. Soc. Jpn., 123 (2015) 1055–1058.
- [20] Tominaga Y. Shimamoto D., Hotta Y., Improvement of thermal and mechanical properties of carbon fiber reinforced plastic composite with exfoliated hexagonal boron nitride particles, J. Ceram. Soc. Jpn., 124 (2016) 808–812.

