炭素繊維ペーパー／リン酸アルミニウム複合材料 調製時における剥離材の影響†

星井進介*, 小島 昭*, 大谷杉郎**

(平成7年8月1日受理)

Effect of Release Sheet on the Preparation of CF Paper/Aluminum Phosphate Composite

Shinsuke Hoshii*, Akira Kojima* and Sugio Otani**

*Gunma National College of Technology, Toriba-cho, Maebashi-shi 371, Japan

**School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University,
Nishino, Numazu-shi 410-03, Japan

A composite material was prepared with carbon fiber (CF) and a matrix of phosphate (as named ACP) mainly consisting of aluminum phosphate. CF was used in the form of felt cloth. Prepreg was made with CF and ACP, which was laminated and formed under pressure in a hot press into a composite. The prepreg was pretreated by drying at 80 °C to form a compact matrix and to increase the adhesion between laminated prepregs. At the hot press treatment thorough removal of water was tried by using absorbent sheet and release sheet to form a compact structure. Consequently, porosity of CF/ACP composite decreased, and its bulk density and bending strength increased. SEM observation showed the formation of vitreous and compact matrix. Besides, adhesion between prepregs and shear fracture resistance were improved.

KEYWORDS : Carbon fiber, Aluminum phosphate, Composite, Mechanical properties

1. 目的

高強度および高耐熱性を有する耐超環境性複合材料の一つに、高い比強度を持つ炭素繊維 (CF) と耐熱性に優れたセラミックスとの複合材料がある^{1), 2)}。筆者らは、これまで有機金属化合物を原料として、CF/セラミックス複合材の調製に関して研究を行ってきた^{3) - 9)}が、セラミックス焼成の際には、1000 °C以上の高温が必要である。また、CFを補強材とする複合材料には、CF/セメント複合材がある。

この場合は、短炭素繊維をコンクリート中に練り混ぜて一様に分散させる方法^{10) - 13)}や長繊維CFと樹脂とからCFRPを作り、それを鉄筋のように組んで使用する方法^{14) - 16)}がある。前者ではセメントがスラリー状であるために、複合材中のCF含有率を高めることが難しく、また後者の場合は、補強材であるCFRP棒がエポキシ樹脂をマトリックスとしているために、耐熱性やセメントおよびコンクリートとの接着性などの点が問題となる。

これらの点を解決するためには、使用する無機系のマト

† 本研究を「リン酸アルミニウムを母材前駆体に用いた炭素繊維／セラミックス複合材料に関する研究 (第二報)」とする

* 群馬工業高等専門学校工業化学科：〒371 前橋市鳥羽町580

** 東海大学 開発工学部 素材工学科：〒410-03 沼津市西野317

リックスは、(1) 常温では液体で、容易にCF束中へ含浸できる、(2) 低い熱処理温度でマトリックスが硬化し、複合材が成型できる、(3) 成型されたマトリックスが緻密、高強度で耐熱性に優れている、などの性質を有することが必要である。筆者らは、これらに当てはまるマトリックス素材を追求していたが、第一リン酸アルミニウムを主成分とする液状リン酸塩（商品名 アシドホス120M、多木化学(株)製、以下ACPと略記する）ならば可能であると考えた。ACPは、耐火物やセラミックスなどの高温用バインダー、無機材料の耐熱および耐水性接着剤、金属および炭素材の酸化防止用保護塗料として使用されている無色透明な液状化合物である¹⁷⁾。リン酸塩は、 Al_2O_3 やムライトなどを骨材として、キャストابل耐火物に使用されている。また、酸化亜鉛を添加して歯科用セメントなどとしても利用されている¹⁸⁾。そして、リン酸アルミニウムについては、合成、構造、熱変化および耐熱塗料としての応用面での詳細な研究もなされている¹⁹⁾、²⁰⁾。そこで、著者らはこのようなACPを利用して、CFとの複合材の成型法、作られた複合材の機械的特性、構造などの点について、基礎的な検討を行った²¹⁾、²²⁾。その結果、(a) ACPを加熱し、硬化させる際には、添加剤として Al_2O_3 微粉末を添加することが有効であること、(b) ACPは200℃までの加熱で脱水縮合して硬化し、500℃の加熱により耐加水分解性のある硬化体になること、などの性質を有していることがわかった。また、ペーパー状あるいはストランド状のCFとACPとの複合材は、曲げ強度の測定の際に、CFペーパー積層間で剥離することや、CFストランドの軸方向に沿ってひび割れが起こるなどの問題点があった。これらの点を解決し、CF/ACP複合材の機械的強度を高めるには、ACP中に含まれる遊離状態の水分や加熱時に発生する縮合水などを積極的に除去し、緻密なマトリックスを形成すること、ACPをあらかじめ含浸させたCFプリプレグ間の接着性を高めることなどが必要であった。

これらのことを踏まえ、本研究は、補強材としてACPの含浸が容易な薄手のフェルト状のCF（CFペーパーと称する）を用い、緻密な組織をもつ高強度のCF/ACP複合材を

作製することを目指した。そして、(A) CFペーパーにACPを塗布・含浸したCF/ACPプリプレグに対して予備加熱処理を行うこと、(B) ACPからの効率的な水分除去ができるように、吸収材と剥離材を配置し、これらの構造および組性について検討した。そして、CFとACPとのプリプレグの作製条件が、CF/ACP複合材の機械的特性にどのような影響を与えるのかを明らかにするとともに、機械的強度の高いCF/ACP複合材を作製することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 原料

複合材のマトリックスとなるリン酸塩は、前報²²⁾と同じ第一リン酸アルミニウムを主成分とするACPを使用した¹⁷⁾。ACPの化学的組成は、 P_2O_5 31.0 %、 Al_2O_3 8.95 %、 B_2O_3 1.55 %、 MgO 0.94 %であり、残りの57.56 %は結合水および溶媒である水分である。P/Alのモル比が2.49のACPは、粘度（30℃）200cps、pH 1.5、比重 1.43g/cm³であった¹⁷⁾。

CFは、PAN系HTCFから作られたペーパー状（日本カーボン(株)、SH-35Z、33g/m²、厚さ0.31mm）を用いた。複合材の添加剤には、 Al_2O_3 微粉末（マルトー製、バイカロックス、粒径0.05μm、 $\alpha-Al_2O_3$ ）を使用した。また、剥離材はTable 1に示す6種類（フッ素系4種（A型、B型、C型、D型）、シリコン系2種（E型、F型））を使用した。

2.2 複合材の作製方法

複合材の作製方法をFig.1に示す。ACPを所定量（100g）計り取り、その重量の5wt %に相当する Al_2O_3 微粉末を添加し、両者をよく混合した。この含浸液をステンレス製のバット（100×125×25mm）に入れ、この中にCFペーパー（5×5cm）を浸し、ガラス棒でつついて、含浸液をCFペーパー中に十分にしみ込ませた。次に、CFペーパーを裏返し、再びガラス棒でつついた後、取り出し、表裏の余分な液をガラス棒でかき落とした後、風乾した。24時間後、ACP含浸CFペーパーを乾燥器中に移し、所定温度（80℃、120℃、150℃）で1時間保持し、ACPを含浸したCFペーパーのプリプレグ（CF/ACPプリプレグ）を得た。その際

Table 1 Properties of release sheets.

No.	Type of sheet	Material	Coated material	Thickness (μm)	Pore		Contact angle (°)		Peeling	Surface condition
					Diameter	Distance	Water	ACP		
A	Fluorine	Teflon sheet	Teflon	100	1mm	10mm	94	96	○	△
B	〃	Resin film	Fluorine	25	—	—	102	109	△	○
C	〃	Resin film	Fluorine	50	0.5mm	20mm	101	110	○	○
D	〃	Glass fabric	PTFE	75	—	—	103	104	○	△
E	Silicone	Glass fabric	Silicone resin	100	—	—	107	99	×	×
F	Silicone	Glass fabric	Silicone resin	50	—	—	115	99	×	×

Fig.1 Flow chart of preparation of CF paper/ACP composite.

に付着した ACP 量は、CF ペーパーの 24 倍であった。CF/ACP プリプレグ (5×5cm) 7 枚を積層し、Fig.2 に示すように所定の剥離材で挟んだ。さらに剥離材の上下には、余分に染み出した ACP を吸収するための吸収材 (耐熱シリカクロス (株東京技術研究所製、厚さ 0.6mm、朱子織) あるいはガラス繊維ろ紙 (東洋ろ紙製、GA-200、厚さ 0.75mm、175g/m²)) を置き、これをホットプレス中にセットした。ホットプレス下での加熱は、室温から 80℃ までは約 10 分で昇温し、同温度に 1 時間保持した。続いて 150℃ で 1 時間、そして 200℃ で 1 時間それぞれ保持した。加圧は、150℃ に達してから 30 分後に 4MPa の圧力を加えた。その後、30 分毎にガス抜き操作 (圧力を一度解除してから再び加圧する) を、計 3 回行った。200℃ での加熱処理後は自然放冷し、ホットプレスの温度が約 70℃ 以下になってから、加圧を解除し、試料を取り出した。得られた CF/ACP 複合材は、1.5cm×4.5cm の大きさの小片 3 枚に切断した。試料の厚さは 1.5～2.5mm であった。

2.3 複合材の測定および観察

作製した複合材および使用した剥離材に対して、以下の測定および観察を行った。

(1) CF 含有率 (wt %)

使用した CF ペーパーの枚数から、複合材中の CF 重量を求め、それを作製した試料重量で割ることにより CF 含有率 (wt %) を算出した。

(2) 嵩密度

作製した複合材の重量を測定し、これをノギスで求めた

Fig.2 Scheme of formation in hotpress.

1 : SUS plate, 2 : absorbed sheet, 3 : release sheet, 4 : CF/ACP prepreg.

試料容積で除することにより算出した。

(3) 曲げ強度

万能試験機 (オリエンテック (株) 製、TENSILON UTM-4L 型) を用いて、3 点曲げ試験法により測定した。その際のクロスヘッドスピードは 1mm/min、試料の厚さ (d) と支点間距離 (s) との比 (s/d) は、15 であった。

(4) ヤング率

曲げ強度測定時の荷重-たわみ曲線の、初期直線部の傾きから算出した。

(5) 切断面観察

CF/ACP 複合材の切断面を走査型電子顕微鏡 (SEM, 株日立製作所製、S-2050) で観察した。

(6) 剥離材表面の接触角

剥離材表面の水および ACP に対しての接触角は、ゴニオメーター式接触角測定器 (エルマ光学 (株) 製、G-1) を用いて求めた。測定は、水あるいは ACP をマイクロシリンジから一滴 (10μl)、剥離材上に滴下し、接触角を測定した。測定は 3 か所について行い、平均を求めた。

3. 実験結果

3.1 予備乾燥温度が複合材の機械的特性に与える影響

CF/ACP プリプレグ作製時の予備乾燥温度が、複合材の機械的特性にどのような影響を与えるかについて検討した。

ホットプレス処理時に発生する水分などを吸収するために、吸収材は耐熱シリカクロスを、剥離材には A 型を使用した。これらを使用することにより、シリコンあるいはテフロンプレーを金型中に塗付した場合と比べて、容易に試料を剥がし、取り出すことが可能となった。作製した複合材の表面には、これまでと同様に吸収材に使用した耐熱シリカクロスの繊維跡が見られた。予備乾燥温度を変えて作った CF/ACP 複合材の機械的特性を Table 2 に示す。予備乾燥温度 80℃ で処理した複合材の嵩密度および機械的強度は、他の場合よりいずれも大で、曲げ強度 133MPa、ヤング率 21GPa であり、Table 2 中の最高値をそれぞれ示した。

Table 2 CF contents and mechanical properties of CF paper/ACP composites prepared by various preheat temperature.

Preheat temp. (°C)	CF contents (wt%)	Porosity (vol%)	Bulk density (g/cm ³)	Bending strength (MPa)	Young's modulus (GPa)
RT	10.9	40	1.38	96 (16)	10 (10)
80	7.6	19	1.89	133 (6)	21 (2)
120	8.6	21	1.82	115 (22)	15 (3)
150	5.8	32	1.60	65 (21)	8 (3)

Release sheet : A type, a value in parenthesis : standard deviation (n=3).

Table 3 CF contents and mechanical properties of CF paper/ACP composites prepared by various release sheets.

Release sheets	CF contents (wt%)	Porosity (vol%)	Bulk density (g/cm ³)	Bending strength (MPa)	Young's modulus (GPa)
A	6.2	29	1.68	86 (7)	12 (0.6)
B	6.4	20	1.88	86 (7)	14 (2)
C	6.4	18	1.92	107 (11)	13 (0.8)
D	5.7	29	1.67	71 (4)	13 (2)

Preheat temperature : 80°C, a value in parenthesis : standard deviation (n=3).

作製した複合材の断面を観察すると、予備乾燥温度が室温、80℃および120℃の場合には、いずれも緻密な構造を示していたが、150℃処理品の端部は、CFペーパー間で一部剥離している様子が観察された。

3.2 各種剥離材による複合材の成型性への影響

各剥離材の水およびACPに対する接触角をTable 1の右欄に示す。いずれの場合も、接触角は94°～115°の範囲であった。最も高い接触角値(110°)を示した剥離材は、C型剥離材であった。また、フッ素系剥離材(A型、B型、C型、D型)では、水に対する接触角よりもACPに対する接触角の方が高くなっているのに対し、シリコン系剥離材のE型およびF型の場合は、水よりもACPの方が接触角値が小であった。

Table 1に示す6種類の剥離材を使用し、それぞれ複合材を作製し、剥離性(ホットプレス処理後の試料と剥離材との剥がしやすさ)および得られた複合材の表面状態などから、剥離材の評価を行った。この場合に使用した吸収材は、複合材の表面に繊維跡のつかない平滑な外観を有する試料の得られるガラス繊維ろ紙であった。得られたCF/ACP複合材と剥離材との剥離性および複合材の表面状況をTable 1に示した。A型、C型およびD型の剥離材は、複合材から容易に分離することができた。ところが、B型の剥離材では、一部が試料と接着し、剥離材が破れてしまった。しかし、試料は取り出すことができた。一方、シリコン系のE型およびF型の剥離材は、試料と強固に接着し剥がすことができなかった。

また、複合材の表面状態は、D型、E型およびF型のガラ

ス繊維織布を基本構成にした剥離材の場合には、織目が転写された。また、剥離材シート中に1mmφの細孔をもつA型の場合には、複合材表面に突起物が見られた。これらのことから、CF/ACP複合材と剥離材との剥がしやすさ、複合材の表面状態などからC型剥離材が最適であった。

3.3 剥離材の種類による複合材の機械的強度への影響

剥離材の種類(A型、B型、C型およびD型)を替えて作製したCF/ACP複合材のCF含有率、嵩密度、空隙率、曲げ強度およびヤング率をTable 3に示す。E型およびF型剥離材の場合は、試料を剥離材から取り出すことができなかったため、測定できなかった。

C型剥離材を用いて作ったCF/ACP複合材は、空隙率(18vol%)が他の場合よりも低く、嵩密度および曲げ強度は、ともに高い値(1.92g/cm³, 107MPa)を示した。この複合材の嵩密度は、Table 3中、最も高い値であり、空隙の少ない緻密な複合材が形成されたことを示していた。

A型(Fig.3-1)、C型(Fig.3-2)およびD型(Fig.3-3)の剥離材をそれぞれ用いて作製したCF/ACP複合材の荷重-たわみ曲線をFig.3に示す。A型、B型およびC型の場合は、荷重とともに伸びも直線的に増大し、最大荷重以降は脆性的な破壊形態を示した。最も高い107MPaの曲げ強度を示したC型剥離材の場合、最大破壊荷重まで荷重が増大し、最大点で一気に破壊が起こるという破壊形態を示した。一方、D型剥離材では、Fig.3-3に示すように、荷重の増大とともに伸びも増加し、たわみ量が大きくなった。

3.4 複合材の切断面観察

A型、B型およびC型の各剥離材を用いて作製した複合

Fig.3 Load-deflection curves of CF paper/ACP composites prepared by various release sheets.
1 : A, 2 : C, 3 : D.

Photo.1 SEM photographs of the cross-section of CF paper/ACP composites prepared by release sheet A.

材の切断面をSEMで観察した。

高密度が 1.68g/cm^3 であったA型剥離材の場合 (Photo.

Photo.2 SEM photographs of the cross-section of CF paper/ACP composites prepared by release sheet B.

1), マトリックスは粒状組織を形成し, CFとACPとの濡れ性は高くないことがわかった。

B型剥離材の場合は, マトリックス内にひび割れが見られるものの, よりガラス質の構造を示し, CFとの接着性も高いことが認められた (Photo.2)。

そして, 高密度 1.92g/cm^3 , 曲げ強度 107MPa と, 最も高い機械的特性を示したC型の剥離材から作られた複合材の切断面は, Photo.3に示すように, マトリックスはガラス質であり, 空隙も見られず, 緻密な構造を有していることがわかった。

4. 考察

第一リン酸アルミニウムを主成分とするACPをマトリックス原料として, CFペーパーとの複合材料を調製した。前報^{21), 22)}までの結果を踏まえ, 添加剤には Al_2O_3 微粉末を使用した。ACPの加熱硬化時の脱水縮合反応を制御するこ

Photo.3 SEM photographs of the cross-section of CF paper/ACP composites prepared by release sheet C.

とで、緻密なマトリックスを形成し、高い機械的強度を有する複合材の調製を目指して、プリプレグの予備乾燥温度、ホットプレス処理時に用いた剥離材の種類による複合材の機械的特性への影響について検討した。これら複合材作製の諸因子を検討することにより、空隙率の低下、プリプレグ間の接着性の向上、複合材の高強度化が認められた。

(1) 予備乾燥温度の影響について検討したところ、80℃の場合に、CF/ACP 複合材は空隙率が低く、高い高密度および機械的強度を示した。そして、予備乾燥温度が120℃、150℃と高くなると、空隙率は増加し、高密度、曲げ強度およびヤング率などは低下した。そして、150℃処理品では、一部にCFペーパー層間での剥離が認められた。これらのことは、複合材の加圧成型時に問題があったと考えている。すなわち、予備乾燥温度が高い場合は、ACPの重縮合反応が著しく進行し、CF/ACPプリプレグシートの最外層表面からの水分除去が急速に生じたことから、ホットプレスによる加圧処理を行っても、プリプレグ同士が接着しにくく

なったことによると思われる。

(2) CF/ACPプリプレグシートの加圧成型時に、6種類の剥離材をそれぞれ使用した。このような剥離材と吸収材を用いる成型法は、プラスチックやFRPではすでに利用されている^{23)・24)}。ACPからの脱水により重縮合反応が進行する本実験の場合も、この方法が有効であった。各種剥離材と試料との剥離性および表面状態などから、剥離性はシリコン系よりもフッ素系剥離材の方が優れていた。これはACPあるいは水に対する接触角値からも推測できる。すなわち、フッ素系の場合には水でもACPでも、接触角値はほぼ同じであったが、シリコン系ではACPの方が低下していた。また、剥離材上に小孔の開いているもの(A型およびC型)が、ACPから発生する水分の除去に高い効果を発揮した。この小孔から、試料中の余分なACP成分および脱水水分が、その外側にある耐熱シリカクロス内に吸収されたためと考えられる。剥離材の違いによる複合材の機械的特性への影響は、C型剥離材を用いた場合に、最も高い高密度と曲げ強度を示した。このC型剥離材は、ACPに対する接触角値(110°)が6種類の剥離材中、最大で濡れにくくなっていた。このことが、ホットプレス処理後のCF/ACP複合材の剥離性を高くしたのであろう。C型剥離材は、水に対する接触角値よりも、ACPに対する値の方が大であった。その両者の差は、他の剥離材(A型、B型およびD型)よりも大であった。したがって、ACPの方が水よりも濡れにくく、これも剥離性の良さを示している。ただC型剥離材の場合、一部複合材と付着し、破れることがあった。このことを解決するには、C型剥離材の厚さを、例えば剥離性に優れたA型と同じ厚さ(100μm)のものを用い、シートの強度を高めることであると考えられる。

(3) C型剥離材を用いて作製した複合材の強度測定時の荷重-たわみ曲線は、破壊荷重の増大とともに曲線の傾きは小さくなり、最大荷重の後、一気に破断する脆性的な破壊を示した。そして、強度測定後の複合材中には、これまでに見られたCFペーパー積層間での剥離²¹⁾は起こらなかった。また、初期の破壊は、試料の引張り側から起こっていることが観察された。このように、予備乾燥温度を80℃と設定し、剥離材を使用したことにより、ACPの加熱硬化時における水分の積極的な除去が可能になった。そして、複合材の組織は緻密になり、CFペーパー間の接着性が向上し、せん断破壊が生じなくなった。

(4) 剥離材の種類は、CF/ACP複合材の機械的特性だけでなく、マトリックスであるACPの組織構造にも変化を与え、粒状構造あるいはガラス質構造が形成されていた。これは、剥離材中にある小孔の大きさおよび分布により、ACPの加熱に伴う重縮合反応の速度によって、ACPの硬化条件が影響を受けたためであると思われる。したがって、

ACPをマトリックスとする複合材を作製する場合には、加熱時の脱水反応を制御することが、機械的特性の高い複合材を得るためには必要であろう。

本報では、ACPの含浸が容易であり、プリプレグ作製が簡便なペーパー状のCFを用いた。そのために、CFペーパーから作られた複合材の機械的特性は、一般に用いられているセメント、セラミックス材料に比べて低いものであった。しかし、ストランド状CFを使用することで、高強度を有するCF/ACP複合材の調製が期待できる。この点については、次報で詳述する。

文 献

- 1) I. Crivelli-Visconti et al., Mechanical Properties of a New Carbon Fibre Material, *Nature* **221** (1969) p.754.
- 2) W.H. Rhodes et al., High Temperature Compounds for Turbine Vanes, NASA CR-120966, AVSD-0336-72-CR (1972).
- 3) 小島 昭, 星井進介, 大谷杉郎, 佐藤 佐, 荒巻政美, 炭素 **1990** [No.143] 128-131.
- 4) 小島 昭, 星井進介, 荒巻政美, 大谷杉郎, 佐藤 佐, 中西 清, 中井戸靖明, 炭素 **1991** [No.147] 74-79.
- 5) 小島 昭, 星井進介, 赤石哲明, 大谷杉郎, 佐藤 佐, 中西 清, 中井戸靖明, 炭素 **1991** [No.149] 231-238.
- 6) 小島 昭, 星井進介, 赤石哲明, 大谷杉郎, 佐藤 佐, 中西 清, 中井戸靖明, 炭素 **1992** [No.153] 163-170.
- 7) 星井進介, 小島 昭, 遠藤博久, 大谷杉郎, 佐藤 佐, 中井戸靖明, 長谷川良雄, 炭素 **1993** [No.156] 29-36.
- 8) 星井進介, 小島 昭, 遠藤博久, 大谷杉郎, 佐藤 佐, 中井戸靖明, 長谷川良雄, 炭素 **1993** [No.159] 192-196.
- 9) 星井進介, 小島 昭, 下田光春, 大谷杉郎, 佐藤 佐, 中井戸靖明, 長谷川良雄, 炭素 **1994** [No.161] 23-30.
- 10) 古川 茂, 辻 幸和, 大谷杉郎, 第44回セメント技術大会講演集 (1990) 640-645.
- 11) 福島敏夫, 白山和久, 一家惟俊, 丸山武彦, 第44回セメント技術大会講演集 (1990) 656-661.
- 12) 田中 齊, 友沢史紀, 福島敏夫, 秋浜繁幸, セメントコンクリート論文集 No.43 (1989) 542-547.
- 13) S. Akihama, T. Suenaga and T. Banno, Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Cement Composite and the Application to Large Domes, Kajima Corporation, KICT Report, No.53, June (1984).
- 14) 南 英明, 太田俊昭, 牧角龍憲, 第44回セメント技術大会講演集 (1990) 634-639.
- 15) 豊福俊英, 原 正臣, 稲田卓也, セメントコンクリート論文集 No.48 (1994) 596-601.
- 16) 市村 信, 三井宜之, 村上 聖, 坂井廣道, 谷木謙介, 第49回セメント技術大会講演集 (1995) 954-959.
- 17) 多木化学(株)技術資料
- 18) 窯業工学ハンドブック, 技報堂, p.1569, p.1620.
- 19) 津波古充朝, 化学の領域 **28** (1974) No.11, 877-886.
- 20) 津波古充朝, 化学の領域 **28** (1974) No.12, 974-983.
- 21) 大谷杉郎, 長井遵正, 武田章義, 林 利幸, 星井進介, 小島 昭, 第21回炭素材料学会年会, 1994.12.7-9, 1A05.
- 22) 大谷杉郎, 武田章義, 長井遵正, 林 利幸, 金子友彦, 星井進介, 小島 昭, 炭素 **1995** [No.170] 266-272.
- 23) 新材料成形加工事典, (株)産業調査会材料情報センター (1989) p.329-335.
- 24) つくる立場からみた複合材料入門, 大谷杉郎, 裳華房 (1995) p.31-34.