炭素繊維紙複合材料の作製とその 2, 3 の特性

大阪工業技術試験所 中 西 洋 一 郎 (会員)
高知県紙業試験場 林 幸 男

Preparation of composite materials from carbon fiber paper and those several properties

Yoichiro Nakanishi*, Yukio Hayashi**

*Government Industrial Research Institute of Osaka, Ikeda

**Kochi Prefectural Paper Research Institute, Kochi

Abstract

Condition to make composite laminates from carbon fiber papers and epoxy resin was investigated. Then tensile and flexural properties, electric resistance and exothermic property by electrical current were measured for the composite laminates. Following results have been obtained.

(1) Composite laminates with 4~5 volume % of carbon fiber were able to be prepared by impregnating epoxy resin to carbon fiber paper, stacking and hotpressing them. The strengths of the laminates are almost equal to epoxy resin and the modulus are higher than that of epoxy resin.

(2) The electric resistance of composite laminates with carbon fiber was about $9 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$. It was three orders of magnitude larger than copper and aluminum.

(3) Composite laminates with carbon fiber are easily heated over 100°C by applying alternating or direct current. So such plates will be able to be applied as a plane heater and etc.

(Received March 3, 1992)

(Accept for Publication June 10, 1992)

摘 要

目的：炭素繊維複合材料の多機能化と紙の応用範囲の拡大を目指す。このため、炭素繊維紙など各種紙とエポキシ樹脂とを複合化するための条件を検討し、作製した炭素繊維紙複合材料について引張強度、曲げ強度など力学特性と、電気抵抗、発熱特性を明らかにする。

成果：炭素繊維紙に樹脂を含浸して積層硬化することにより、炭素繊維量が Vf で 4~5% であり、マトリックス樹脂と同程度の曲げ強度、あるいはそれ以上の弾性率を持つ複合積層板を得ることができた。そして、炭素繊維紙複合積層板は交流、直流のどちらでも電気を流すことにより、容易に 100°C 以上に発熱させることができて、面状発熱体などとして応用可能であることが分かった。

(平成 4 年 3 月 3 日受理)

(平成 4 年 6 月 10 日審査終了)

1. 緒 言

炭素繊維は高強度、高弾性率であるため、複合材料の強化材として用いられる場合が多い^{1,2)}。しかし、炭素繊維には導電性があり、化学的な耐腐食性が高く、賦活することにより高性能吸着材³⁾として

用いることもできる。例えば、モルタルに入れて発熱させる試みもある⁴⁾。従って、炭素繊維を用いた複合材料には力学特性以外に有用な多くの機能を持たせることが可能と考えられる。

一方、多くの無機繊維は紙に漉くことができる⁵⁾。そして、炭素繊維紙の電氣的な応用も試みられてい

る^{6,7)}。そこでここでは、炭素繊維複合材の多機能化と紙の応用範囲の拡大を目指して、炭素繊維を始め各種繊維の紙を漉き、エポキシ樹脂と複合化するための条件をまず検討した。さらに、作製した炭素繊維紙複合材料について引張強度、曲げ強度など力学特性と、電気抵抗、発熱特性を測定したので、得られた結果について報告する。

2. 実験

2.1 炭素繊維紙の作製

炭素繊維は東邦レーヨン製 HTA-C6-P のチョップ品を主原料とし、バインダーとしてポリビニルアルコール (PVA) の粉末とポリエステル (PET) 繊維を数%~10%配合し、原料解繊装置 (ビーターなど) で繊維を解繊して紙料とした。紙料をポンプによって小型円網抄紙機に流送し抄紙することによって炭素繊維紙を得た。他の繊維についてもほぼ同様の方法で紙を作製した。作製した主な紙の構成を Table 1 に示す。なお、チタン酸カリウムウイスキー (大塚化学製: ティスモ) 紙は角型シートマシンを使って抄紙したものであり、雁皮紙は短網抄紙機製品を用いた。

抄紙した紙の性質は Table 1 に示す通りである。坪量は、面積 (m²) 当たりの重さを g 数で表したものであるが、炭素繊維紙 (CFP) では小さく、ティスモ紙 (TiMP) では大きくなった。かさ密度は雁皮紙 (GP) では大きくなったが、他の紙のそれらは比

較的小さく、特に CFP は 0.12g/cm³ に過ぎなかった。

2.2 複合積層板の作製

CFP などに、エピコート 828 を 100 部と硬化剤として BF₃-MEA を 3 部用いたエポキシ樹脂のアセトン溶液を含浸することにより樹脂付着紙を得た。これを熱風循環式乾燥機の中に入れ、95℃で 2 時間加熱して樹脂を半硬化状態 (B ステージ) 化した。B ステージ化した樹脂含浸 CFP を積層し、さらにその両面を樹脂を含まない CFP やポリエステル紙 (PETP)、アラミド紙 (AFP) 等で挟んだ状態で 170℃、10kgf/cm² で 1 時間加熱加圧硬化した。

雁皮紙と楮紙に樹脂を含浸した場合は 95℃で 2 時間以上加熱しても樹脂の B ステージ化が達成できなかった。この理由の一つとして紙に煮沸用のアルカリが残っているため、それが硬化反応を阻害していることが考えられた。

CFP 複合材料の積層構成の例を Table 2 に示す。ここで両面の最外層の紙は樹脂含浸をしていないもので、n は内層の積層枚数を表している。(3) の PCF は炭素長繊維を一方向に引き揃えて樹脂を含浸し、B ステージ化して作製したシートである。積層板の大きさは最大で 20cm×30cm であった。積層材の厚さは n および試料によって異なるが、1.1~2.2mm であった。積層板はカールする場合があった。

Table 2 とは別に、写真などを印刷してあるカレ

Table. 1 Compositions and properties of paper sheets.

Abbreviation of paper	Composition		Property		
	Fiber	Binder	Basis weight (g/m ²)	Thickness (mm)	Bulk density (g/cm ³)
CFP	Carbon fiber : 7μm×6mm	PVA powder PET fiber	15~25	0.193	0.12
AFP	Aramid pulp	PET fiber PVA powder	50~80	0.202	0.38
PETP	PET fiber : 12μm×5mm, 7.1μm×5mm	PET fiber	10~60	0.074	0.47
TiMP	Potassium titanate whisker, E glass fiber : 6μm×3mm	PVA powder	80~90	0.168	0.48
GP	Wikstroemia sikokiana (Ganpi)	none	80	0.104	0.77

PET : Polyethylene terephthalate

PVA : Polyvinyl alcohol

Table.2 Constitution of composite laminates with carbon fiber paper.

Constitution	Sample No.
(1) CFP/CFP(n)/CFP	9, 15, 16, 25, 26, 28, 45, 46, 47, 65
(2) PETP/CFP(n)/PETP	27, 49
(3) CFP/PCF(n)/CFP	10
(4) AFP/CFP(n)/AFP	13, 30
(5) TiMP/CFP(n)/TiMP	31

n indicates the number of paper sheet.

ンダー紙でCFPを挟んで加熱加圧硬化することを試みた。これは表面が美しい写真あるいは画などで飾られた板を同時成形するためであった。しかし、この場合は樹脂の硬化が進まず積層板を得ることができなかった。これはカレンダー紙に含まれるタルクあるいはインクに硬化反応を阻害する成分が含まれていたためではないかと考えられた。

2.3 測定

(1) 力学特性

幅10mm, 長さ100~115mmの試験片について引張試験, あるいは曲げ試験を行った。引張強度は, 試験片をサンドペーパーを介してエアーチャックで挟み, チャック間距離30mmで測定した。曲げ試験はスパンと厚さの比, L/hを16にして3点曲げ法で行った⁸⁾。

(2) 電気抵抗と発熱特性

三菱油化製電気抵抗測定器, Lorcasta AP MCP-T400を用いて4端子法で, 抵抗率, 表面抵抗率, 体積抵抗率を測定した。

積層板の長手方向の両端に幅20~60mm, 長さ155mm(積層板の幅)のアルミ фоль あるいは銅

Fig.1 Photograph of composite laminate with copper terminal for heating by electric power.

板を付けて同時プレス成形した試料 (Fig. 1) について, 5~14Vの交流あるいは1.5Vの乾電池を用いた直流の通電テストを行い, 材料表面の温度を安立電気製の表面温度計 HLB-70を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 力学特性

引張強度は, Table 3に示すが, (1)のCFP/CFP(8~10)/CFP複合材料が76~98(平均89)MPaで, (5)のTiMP/CFP(10)/TiMPが116MPa, (2)のPETP/CFP(6)/PETP積層材が78.5MPaであった。なお, CFPを10枚合わせただけの試料の引張破断荷重は1~2kgfであったが, これが複合積層材では120~160kgfとなった。従って, 樹脂を含浸し, 複合化することによりCFPは60倍以上強くなることが分かる。また, ケブラー紙は積層することにより引張強度は5~7倍になった。なお, PETP積層板の強度は, 83MPaであり, PETPの2倍程度にすぎなかった。積層板の強度はエポキシ樹脂の強度に比

Table.3 Mechanical properties of composite laminate with carbon fiber paper.

Laminate	Sample		Tensile		Flexural	
	No.	Thickness (mm)	Strength (MPa)	Elongation (%)	Strength (MPa)	Apparent modulus (GPa)
(1) CFP/CFP(8)/CFP	25	1.6	98.0	1.5	-	-
CFP/CFP(10)/CFP	26	2.0	76.5	5.3	119	5.86
CFP/CFP(8)/CFP	28	1.3	92.2	4.0	138	5.30
			av. 88.9	av 3.6	av. 129	av. 5.58
(2) PETP/CFP(6)/PETP	27	1.9	78.5	5.0	110	4.90
(3) CFP/PCF(4)/CFP	10	1.5	-	-	714	18.9
(5) TiMP/CFP(10)/TiMP	31	1.2	116	3.7	125	6.84
Epoxy resin		2.0	73.4	4.5	138	3.42

較して、若干増大している。

CFP 10枚の引張破断荷重 1~2kgf は、文献に見られる評量 300g/m²、幅 15mm、厚み 0.7mm のセラミックペーパーのそれが 6kgf である⁹⁾のに比較して低い。この理由としては本報告では抄紙の際に使用したバインダーの PVA 粉末の添加量が少なかったことと、紙が高高になったことで、繊維間の接着強度が十分でなかったことが考えられる。さらに、繊維の長さや、繊維の湾曲の程度の違いによる絡み具合も影響するものと考えられる。すなわち今回使用した炭素繊維は真直ぐなものであったが、上記文献では写真で見られる繊維はカールしていた。

CFP 積層板の引張破断伸びは強度が大きくなると低下する傾向が認められた。なお、PETP 積層板の伸び率は 20%以上、AFP 積層板のそれは 8%前後であった。一方、ここで用いたエポキシ樹脂そのものの伸びは 4~5%であった。これらの結果から、エポキシ樹脂は、複合化することによりその伸び率以上に延伸できる場合の有ることが分かった。

一方、曲げ強度は、Table 3 のように積層材 (1)、(2)、(5) では 110~140MPa であり、エポキシ樹脂の強度は 710MPa とほぼ等しいかあるいは少し低下した。(3) の CFP/PCF (4) /CFP の曲げ強度 710MPa 以上と非常に大きかったが、これは PCF が T-300 の連続繊維からなっており、繊維密度も高かった (Vf=60%) ためである。

PETP 積層板、AFP 積層板の破断曲げ強度は曲げ歪みが大きすぎて L/h が 16 では測定できなかった。

PCF だけの積層材である一方向強化 CFRP (Vf = 60%) の引張強度あるいは曲げ強度は約 1,600

MPa である。これに対して、CFP 積層板の強度はその 10~20 分の 1 である。CFP 積層板中の繊維の量は Vf で 4~5% であり、一方向強化 CFRP の 10 分の 1 以下にすぎないことと、短繊維であり配向がランダムであることを考慮すると、積層材 (1)、(2)、(5) の引張強度や曲げ強度が 76~140MPa であるのは妥当な値と考えられる。

曲げ試験時の荷重—歪み曲線の初期勾配から求めた CFP 積層材の見かけの曲げ弾性率は 5~7GPa で、エポキシ樹脂の弾性率の 1.4~2 倍程度であった。

3.2 電気抵抗と通電発熱

紙あるいは積層材などについて測定した電気抵抗を Table 4 に示す。表は測定した電気抵抗の内、体積抵抗率と表面抵抗率を示したものである。CFP の積層板と、樹脂含浸前の CFP だけの抵抗はほぼ等しく、炭素繊維の体積抵抗より 1 ケタ大きく、Cu や Al より 3 ケタ大きい値であった。CFP だけの電気抵抗が炭素繊維そのものよりも大きいのは、短繊維であり繊維間の接触抵抗があるためであろう。Table 4 で (3) の CFP/PCF (4) /CFP と (1) の CFP/CFP (10) /CFP は表面層が同じであるが内層が異なり、PCF では繊維が長く一方向であるため、(3) は (1) よりも異方性が大きく曲げ強度が大きい (Table 3)。しかし、(3) の電気抵抗は (1) のそれとほぼ等しい値であった。これは、4 端子法で測定した積層板の電気抵抗が等方的な表面層の影響を受けているためと考えられる。一方、炭素繊維を含まない紙およびそれらの積層板は、当然ながら、絶縁領域である極めて大きい抵抗を示した。

Table. 4 Electric resistance of composite laminate with carbon fiber paper and others.

Laminate	Sample No.	Volume resistivity (Ω cm)	Surface resistivity (Ω /sq.)
(1) CFP/CFP(10)/CFP	15	9.3×10^{-2}	1.86×10^0
(3) CFP/PCF(4)/CFP	10	8.7×10^{-2}	1.75×10^0
AFP/PETP(10)/AFP	37	5.0×10^{15}	—
CF only		$1 \sim 2 \times 10^{-3}$	—
CFP only		8.3×10^{-2}	1.7×10^0
AFP only		0.96×10^{15}	—
PETP only		4.1×10^{15}	—
Cu plate		2.021×10^{-5}	4.0×10^{-4}
Al foil		2.021×10^{-5}	4.0×10^{-4}

Fig. 2 Relationship between surface temperature of composite laminate and heating time.

Fig. 1 のように端子を付けた試料板に、交流を付加した場合の表面温度を Fig. 2 に示した。銅板端子に 5V2A の電流を流した場合では、20 分でも 40℃ 程度であったが、14V10A では 2 分で 99℃ になり、20 分では 150℃ を越えた。

Al 端子を付けた場合の結果も Fig. 2 に示しているが、銅版端子の場合とはほぼ同様に昇温する結果が得られた。同一電圧では Al 端子の方が表面温度が高くなったのは、端子間距離が銅版のときよりも短

Fig. 3 Relationship between electric power and surface temperature of composite laminate heated after 20 minutes.

かく、放熱表面積が異なるためと考えられた。そこで、単位面積当たりの消費電力に対して、ほぼ平衡状態になった 20 分後の表面温度を Fig. 3 にプロットした。図から明らかなように、表面温度は消費電力とともに増大し、両者の関係は Cu 端子と Al 端子の試料で一致することが分かる。杉原の炭素繊維紙の結果⁹⁾に比較して消費電力当たりの表面温度は高いが、これは試料が複合材と紙の状態で放熱条件が異なるので当然といえる。中司らは¹⁰⁾ポリエステル繊維に導電性材料をアクリル樹脂で付着させた繊維について発熱特性を調べ、直流電圧と発熱温度との間に直線関係を認めている。しかし、Fig. 3 では入力電力と表面温度の関係は曲線になった。杉原らの結果でも同様に曲線関係である⁹⁾。

このような曲線関係は温度により表面からの放熱量が異なるためと考えられる。そこで、次式 (1)⁹⁾により表面での放熱量に関係する対流熱伝達係数 α (kcal/m²h℃) を求めた。

$$\alpha = EI / (1.16A(T_s - T_R)) \tag{1}$$

ここで、 E は電圧 (V)、 I は電流 (アンペア)、 A は試料板の全表面積 (m²)、 T_s (℃) は各電圧・電流で 20 分間加熱したときの表面温度、 T_R (℃) はそのときの室温である。1.16 は単位の換算係数 (Wh/kcal) である。 α の値は、Fig. 4 に示すように表面温度と共に大きくなる。このことから上記 Fig. 3 でみ

Fig. 4 Convection heat-transfer coefficient as a function of surface temperature of composite laminate heated after 20 minutes.

られた、消費電力が増えても表面温度が直線的に増大せず、両者の関係が曲線になることが裏付けられた。

また、直流1.5Vの乾電池1個でも表面温度は40℃以上に上がることが分かった。ただし、電池の消耗は激しかった。なお、複合しないCFPだけでは乾電池1個では温度の上昇がほとんど認められなかった。これは周囲への放熱が大きいためであると考えられた。

4. 応用について

以上、炭素繊維紙複合材料の製法と特性について実験結果を述べた。得られた結果をもとに、本複合材料の用途、応用の可能性について若干の予測を試みたい。

複合板は、材料の力学特性として強度的には樹脂程度であり、多くの分野で十分使用できる。そして、マトリックスの選択により可撓性も自由に変えることができる。電気抵抗も炭素繊維量、炭素繊維の種類、他の繊維の混入などにより自由に変えることが可能である。今回用いた複合試料の炭素繊維量は体積含有率で4~5%であったが、用途に応じては複合板の表面付近だけに入れるなど、もっと減らして作製することも可能である。従って、通電による表面温度のコントロールも容易である。表面は導電性のないフィルムで覆うことにより電気に直接触れることのないよう安全に作ることもできる。大面積や細長い表面形態、あるいは曲面などの形状、また厚みも自由に、また強度もPCFを入れることなどによりより高くすることができる。このため、使用場所に応じた多くの用途開発が可能である。

具体的な用途例としては、ゴム状マトリックスを用いることによる防寒衣料、面状発熱体としてフレキシブルヒーター、壁の表面に用いる結露防止材、床暖房材、融雪材、などに使用できる。すでに数種の面状発熱体が市販されている¹¹⁾。しかし、それらには炭素繊維は用いられていないようである。

最近静電気防止用素材としての導電性紙が脚光を浴び始めており、その応用例として静電・帯電防止用のボックスが考えられている⁷⁾。本複合材料もそのような静電・帯電防止材として使用でき、また、電磁波遮蔽材としての可能性も大きい。

5. 結 論

炭素繊維紙を始め各種繊維の紙を漉き、エポキシ樹脂と複合化するための条件を検討した。さらに、作製した炭素繊維紙複合材料について引張強度、曲げ強度など力学特性と、電気抵抗、発熱特性を測定し、次のような結果が得られた。

- 1) 炭素繊維のチョップ品(短繊維)を紙に漉き、樹脂を含浸して積層し、加熱加圧硬化することにより、炭素繊維量がVf4~5%で、マトリックス樹脂と同程度の強度、あるいはそれ以上の弾性率を持った複合積層板を得ることができた。
- 2) 炭素繊維紙複合積層板の電気抵抗は約 $9 \times 10^{-2} \Omega$ cmで銅やアルミに比べて3ケタ大きい値を示した。
- 3) 炭素繊維紙複合積層板は交流、直流のどちらでも電気を流すことにより容易に100℃以上に発熱させることができた。
- 4) このため、炭素繊維紙複合積層板は面状発熱体などとして使用が可能であり、応用分野としては防寒衣料、床暖房材あるいは結露防止の壁材など、さらに、静電・帯電防止材や電磁波遮蔽材としての可能性がある。

付記 本報告の一部は日本繊維機械学会第44回年次大会(1991.6.6)で発表した。

参考文献

- 1) 大谷杉郎, 奥田健介, 松田 滋; “炭素繊維” 近代編集社(1986)。
- 2) 森田健一; “炭素繊維産業” 近代編集社(1984)。
- 3) 島崎賢司; “炭素素原料の有効利用V” CPC研究会(1987), p. 182。
- 4) 桑原 淳, 橋本信一, 河田秋澄, 小島一哉; 間組研究年報—1989, p. 281。
- 5) 森賀弘之; 高分子加工, 39, 613 (1990)。
- 6) H. Ogawa, S. Harada; Proc. 1st Japan International SAMPE Symp., p. 947 (1989)。
- 7) 伊藤 脩; M & E, 1992, No. 1, pp. 156~163。
- 8) JIS K 7055
- 9) Kanji Sugihara, Proceedings of International Symposium on Carbon, 1990, p. 694。
- 10) 中司健一, 田上真二, 柏戸健二; 広島県立東部工業技術センター研究報告, No. 2, 94 (1989)。
- 11) 例えば, a) 横浜ゴム(株)カタログ「カーボン面状発熱体」, b) 東海カーボン(株)カタログ「シート状発熱体」, c) スカイアルミニウム(株)カタログ「融雪屋根パネル」。