

導電性高分子を用いた熱硬化型CFRPの開発と評価*

横関智弘** 後藤晃哉*** 高橋辰宏***
 銭丹娜**** 伊藤昌次**** 平野義鎮*****
 石田雄一***** 小笠原俊夫***** 石橋勝*****

Development and Characterization of Thermoset CFRP
using Conductive Polymer Matrix

by

Tomohiro YOKOZEKI,

(Department of Aeronautics and Astronautics, University of Tokyo, Tokyo)

Teruya GOTO, Tatsuhiro TAKAHASHI,

(Department of Organic Device Engineering, Yamagata University, Yonezawa)

Danna QIAN, Shouji ITOU,

(Central Research Institute, Mitsubishi Plastics Inc., Nagahama)

Yoshiyasu HIRANO, Yuichi ISHIDA,

(Aeronautical Technology Directorate, Japan Aerospace Exploration Agency, Mitaka)

Toshio OGASAWARA

(Department of Mechanical System Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei)

and Masaru ISHIBASHI

(GSI Creos Corporation, Tokyo)

In this work, we describe the development of carbon fiber reinforced plastics (CFRP) using a polyaniline (PANI)-based electrically conductive thermoset matrix to enhance its electrical properties. The conductive thermosetting resin uses dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) and p-toluenesulfonic acid (PTSA) as dopants and divinylbenzene (DVB) as the crosslinking polymer. The thermal and electrical properties of the PANI-based thermosetting resin are characterized as part of the work. The developed resin is utilized to fabricate CFRP by a prepreg-based hot press method. This paper reports on the electrical properties of the fabricated CFRPs, which exhibit excellent electrical conductivity in the thickness direction. Finally, the electromagnetic shielding properties of the developed CFRP are demonstrated and compared to traditional CFRP. (Received November 25, 2015)

キー・ワード：導電性高分子，複合材料，導電性，熱硬化型樹脂，成形性

Key Words : Conductive Polymer, Composite Materials, Electrical Properties, Thermosetting Resin, Moldability

1 緒 言

近年，民間航空機等の構造部材として炭素繊維複合材料（CFRP）の適用が急速に拡大している。CFRPは導電性を有する炭素繊維と絶縁性の樹脂により構成

されることから，従来のアルミ合金等と比較すると導電性は劣り，また，電流経路や導電性の予測は，著しく複雑・困難である。そのため，機体構造の電気特性をCFRPのみを用いてマネージメントすることは現在の技術では難しく，例えば航空機の機体では，落雷時の電気伝導マネージメントを目的とした導電性金属メッシュの適用¹⁾や，アルミ合金部品との複雑な組み合わせ構造が適用されている。

CFRPの電気特性は著しい異方性や不均質性を有しており，上述の電気特性マネージメントの困難さの主

* 原稿受付 2015年11月25日

** 東京大学大学院工学系研究科 東京都文京区本郷

*** 山形大学大学院理工学研究科 米沢市城南

**** 三菱樹脂(株)総合研究所 長浜市三ツ矢町

***** 宇宙航空研究開発機構航空技術部門 三鷹市大沢

***** 東京農工大学大学院先端機械システム部門 小金井市中町

***** GSIクレオス 東京都千代田区九段南

要因ともなっている^{2),3)}。そこで本研究では、成形性を有する導電性高分子を CFRP のマトリックスに適用することで CFRP の電気的な均質化や等方性化を目指し、上述の課題を克服することを目指す。従来から、CNT 等の導電性フィラーを樹脂に混ぜることで樹脂の導電化を図ることが進められてきたが^{4)~8)}、導電性フィラーは樹脂の高粘度化や脆性化につながる等のデメリットも多い。一方、導電性高分子は一般には成形加工性を有さず、構造部材への適用は困難であるが、著者らのグループは、成形性を有する、導電性高分子を用いた導電性樹脂の開発に成功し^{9),10)}、本研究では複合材の樹脂としての利用を検討する。開発した導電性樹脂の特性と CFRP 試作・評価結果について報告する。

2 熱硬化型導電性樹脂

2・1 ポリアニリンを用いた導電性樹脂^{9),10)}

ポリアセチレン系、ポリチオフェン系など、様々な導電性高分子がある中で、本研究では、ポリアニリン (Polyaniline, PANI) を用いる。潜在的な導電性、物質安定性、加工性、コスト・入手性を考慮し、選定した。ポリアニリンは通常絶縁性であるが、ドーピング (酸性基添加) を施すことで導電性を示す。

本研究では、CFRP への適用を考え、高導電性と成形性が両立可能となるよう、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) をドーパントとして用い、擬似的な流動性を発現するように工夫した。また、CFRP のマトリックスへの適用も想定し、無溶媒型の加熱ドーピングを施す手法を採用している。

一方で、CFRP への適用のためには、樹脂にもある程度の剛性確保が必要であり、上述の導電性高分子と熱硬化型のポリマーとを複合することで、CFRP のマトリックスとして用いることが可能な熱硬化型導電性樹脂の開発を試みた。ここでは、成形プロセスの簡易化を目指し、導電性樹脂の低粘度化、及び加熱ドーピングと加熱硬化の同時性を実現するため、熱硬化型のポリマーとしてはジビニルベンゼン (DVB) を用いることとした。この際、ドーパントの機能を有する DBSA が DVB の硬化反応の開始剤の役割も担うこと

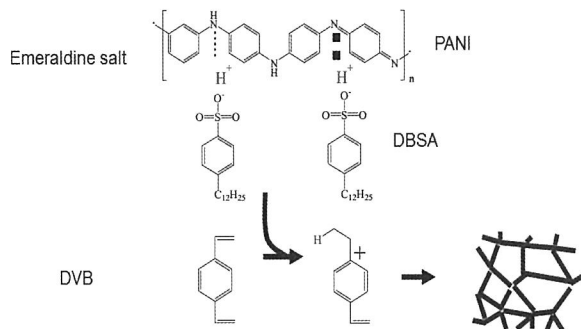


Fig.1 Doping and curing mechanism of conductive matrix.

にもなる (多機能ドーパント)。本研究で検討する導電性樹脂の構成及びドーピング・硬化反応の模式図を Fig. 1 に示す。この PANI/DBSA/DVB は PANI/DBSA を混練混合し、その後 DVB と混合し、それらを加熱することで、ドーピングと硬化反応が同時に進むこととなり、簡易な硬化プロセスが可能となったことが大きな特徴の1つである^{9),10)}。硬化前は、PANI/DBSA/DVB は低粘度であり、CFRP 成形にも適し、硬化後は DVB の架橋により、剛性を発現する樹脂となっている。

2・2 導電性樹脂の改良

前節で開発した導電性樹脂は DBSA が硬化開始剤の役割も担うが、硬化反応が常温でも少しずつ進んでしまい、可使用時間が限られている。また、ドーパントである DBSA が硬化開始を促す際、脱ドーパントが誘発され、導電性が低下してしまう現象が確認された。そこで、成形プロセスの自由度を高めるため、DBSA の量を減らし、代わりに常温では固体で硬化開始剤とはならず、高温で液化してドーパント及び硬化開始剤となる、p-トルエンスルホン酸 (PTSA) を併用することとした。

予備検討を実施し、本研究では、PANI/DBSA/PTSA/DVB=15/31/4/50wt% の配合の導電性樹脂を用いることとした。

2・3 導電性樹脂の評価

上述の改良型導電性樹脂と比較として改良前の導電性樹脂 (PANI/DBSA/DVB=15/35/50wt%) について、ドーピング及び硬化挙動の評価のため、示差熱分析 (SDT-Q600, TA Instrument) を実施した。未硬化の樹脂を窒素雰囲気中で 6 °C/min にて 300 °C まで昇温した。熱流量をプロットした図を Fig. 2 に示すが、PANI/DBSA/DVB 樹脂は約 80 °C でピークを示し、DBSA による DVB の反応が生じていることを示している。一方で、PANI/DBSA/PTSA/DVB 樹脂では、約 80 °C のピークの他に、110 °C 以上で別のピークが存在し、DBSA の他に PTSA によるドーピング・硬化反応が生じてい

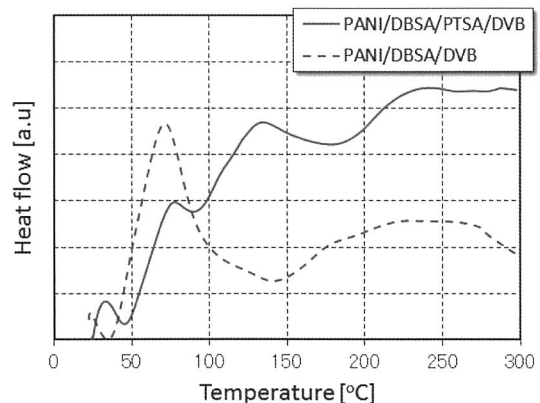


Fig.2 DTA results from the PANI-based conductive composites.

ると推察される。

各樹脂の導電性について、抵抗計（MCP-T600, Mitsubishi Chemical Analytech Co. Ltd.）を用いて硬化時間を変えながら計測を行った。予備検討から、硬化温度は110℃と設定した。縦軸に導電率を横軸に硬化時間をとってプロットしたものをFig. 3に示す。本研究で開発したPANI系樹脂は、1 S/cm オーダーの高い導電率を示すことがわかる。この値は、ナノファイラー系の導電性樹脂⁹⁾や従来のPANI系樹脂¹¹⁾と比較しても非常に高い導電率であり、複合材のマトリックスとして使用可能な導電性樹脂としては革新的な高導電性を示すものである。Fig. 3をみると、硬化時間の増大と共に、導電率が低下し、脱ドーブが生じていることが示唆される。この脱ドーブを完全に回避することは困難であるが、改良型導電性樹脂は2時間の硬化後に1 S/cm オーダーを保っており、改良前の導電性樹脂に比べ、1桁高い導電性を示していることがわかる。この結果から、導電性樹脂の改良が成功したことを確認できた。

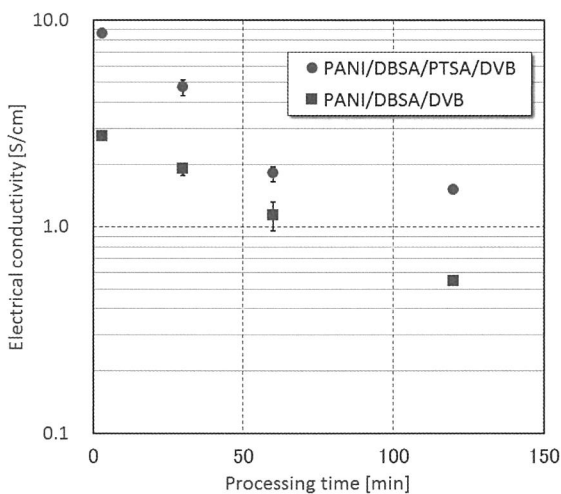


Fig.3 Electrical conductivity of the PANI-based conductive composites as a function of the processing time at 110℃.

3 CFRPの試作・評価

3・1 CFRPの試作

従来の代表的なCFRP成形手法の1つである、プリプレグを用いた積層・硬化法の検討を行った。上述の改良型導電性樹脂の混合物を炭素繊維基材（TR3110 M、三菱レイヨン製 TR30繊維、3 K平織）に含浸させ、プリプレグを製作した。プリプレグを8層積層（0°/90°方向のみの積層）させ、ホットプレスにて110℃で2時間硬化させ、Fig. 4のようなCFRPを製作した（サイズ：240mm×240mm、厚さ約1.6mm）。このプロセスは従来のCFRPの成形プロセスとほぼ同等のプロセスである。プロセスの成立性及びCFRPの成形性について確認ができた¹²⁾。

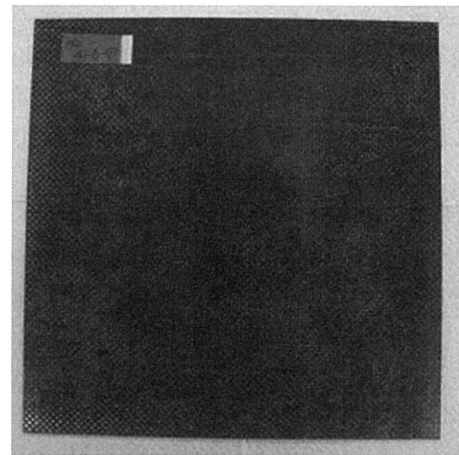


Fig.4 Fabricated CF/PANI panel(240mm×240mm, 8plies).

3・2 CFRPの評価

製作したCFRP（以下CF/PANIと呼ぶ）板の品質を評価するため、断面観察、繊維含有率・ボイド率評価、導電性評価を実施した。尚、繊維含有率・ボイド率評価は、JIS K7075に記載の燃焼法を採用しており、CFRP、繊維、樹脂の密度と燃焼前後の重量計測により算出している。顕微鏡による断面観察結果をFig. 5に示す。繊維束間や繊維間にわずかにボイドが観察されるものの、繊維間には概ね樹脂が含浸していることが確認できる。

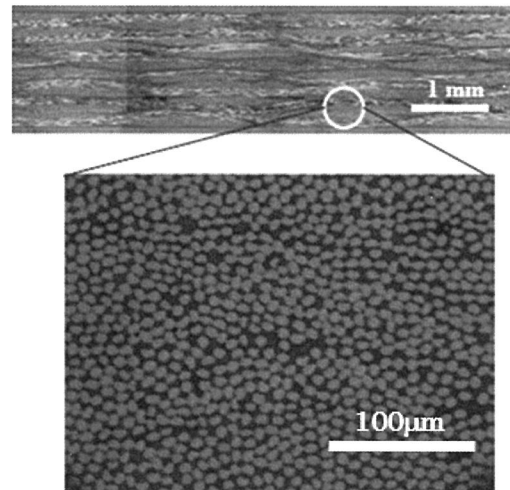


Fig.5 Cross-sectional image of fabricated CF/PANI.

このCF/PANIの繊維含有率及びボイド率をTable Iに示す。樹脂組成や成形プロセスを改善することにより、ボイド率の更なる低減が必要であるが、ある程度の品質のCFRPとなっていることが確認できた。

Table I Properties of CF/PANI.

Property	Value
Volume fraction of CF %	56.2
Void content %	2.8
In-plane conductivity S/cm	148
Out-of-plane conductivity S/cm	0.74

CFRP試験片の端面を研磨後、導電性ペーストを塗り電極を作成し、CFRPの導電率（直流）をLCRメー

ター (日置電機3522-50) にて計測を行った。一般に CFRP の場合は、面内方向と面外 (厚み) 方向で極端な電氣的な異方性を有するため、面内方向と面外方向の導電率を計測した。Table I に計測した導電率を上述のボイド率等の結果と共にまとめたものを示す。面内導電率は100S/cm オーダーであり、面外導電率は1 S/cm オーダーであった。尚、同じ炭素繊維基材とエポキシ樹脂を用いた CFRP (CF/Epoxy, 0°/90° 方向のみの8層積層) を VaRTM 成形により製作したものの導電率は、面内方向で25S/cm, 面外方向で0.027S/cm であった。炭素繊維織物及び導電性樹脂が面内方向の導電経路に寄与しており、CF/Epoxy に比べ CF/PANI は高い導電性を示すことがわかった。また、面外方向は、CF/Epoxy については炭素繊維の接触による導電経路しかないのに比べ、CF/PANI では導電性樹脂も導電経路として作用するため、約30倍の導電性の向上が達成されたと考えられる。

最後に、導電性樹脂を用いた CFRP の電磁シールド性能評価を行った。近傍界の電磁シールド性能評価手法の1つである KEC 法¹³⁾により、CF/PANI と CF/Epoxy の両者の比較評価を実施した。電界シールド用の治具の間に CFRP 板を挟み込み、1 MHz- 1 GHz の周波数におけるシールド性能を評価した。Fig. 6 にシールド性能評価結果を示す。CF/PANI は CF/Epoxy に比べ最大で40dB 程度のシールド性能向上を示しており、導電性樹脂による効能がはっきりと確認できる。導電性樹脂を用いることで、CFRP のシールド性能の大幅な向上を達成できることが示された。

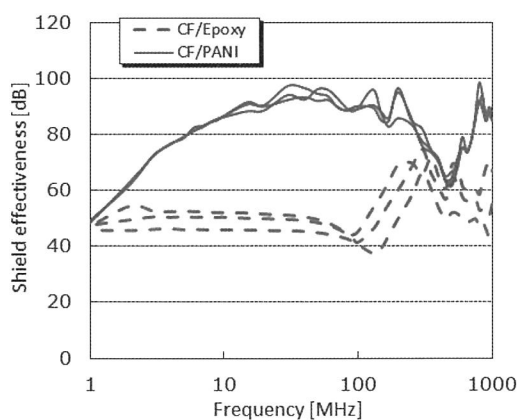


Fig.6 Comparison of the electromagnetic shielding effectiveness between CF/PANI and CF/Epoxy.

4 結 論

本研究では、CFRP の電気特性の均質化や等方性化を狙い、導電性高分子を用いた樹脂をマトリックスに使用した CFRP を開発した。今回開発した導電性樹脂では、通常の CFRP と同等の成形プロセスにて CFRP を製作することができ、試作 CFRP もある程度の品質を有することを示した。また、面外導電率の大幅な向上を達成していることを示した。電磁シールド性能評

価結果から、導電性樹脂を用いることで、導電性を有する炭素繊維との複合材である CFRP においてもシールド性能が大幅に向上することが示され、導電性樹脂を用いることによる複合材の機能性向上への寄与の可能性を示した。

本研究で開発した CFRP は航空機複合材構造の耐雷性の向上に資するものと考えられ、力学的特性、耐熱性、耐雷特性の取得を実施する必要がある。さらに構造部材適用のためには一層の成形性の改善が必要であり、樹脂改良なども求められ、適用先について議論を進めていきたい。

本研究は JAXA オープンラボ公募制度を活用した共同研究にて行われた。関係者に対し、ここに謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) Gagné, M. and Therriault, L., Progress in Aerospace Sciences, **64**, (2014), 1.
- 2) Ogasawara, T., Hirano, Y. and Yoshimura, A., Composites Part A, **41**, (2010), 973.
- 3) 西孝裕樹, 津端裕之, 藤田博康, 第50回飛行機シンポジウム, (2011), 3A04.
- 4) Bauhofer, W. and Kovacs, J.Z., Composites Science and Technology, **69**, (2009), 1486.
- 5) Sandler, J., Shaffer, M.S.P., Prasse, T., Bauhofer, W., Schulte, K. and Windle, A.H., Polymer, **40**, (1999), 5967.
- 6) Thostenson, E.T., Ren, Z. and Chou, T.W., Composites Science and Technology, **64**, (2001), 1899.
- 7) Bai, J.B. and Allaoui, A., Composites Part A, **34**, (2003), 689.
- 8) Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W. and Ruoff, R.S., Polymer, **52**, (2011), 5.
- 9) 後藤晃哉, 高橋辰宏, 横関智弘, 銭丹娜, 伊藤昌次, 小笠原俊夫, 石田雄一, 平野義鎮, 石橋勝, 第39回複合材料シンポジウム, (2014), 13.
- 10) Kumar, V., Yokozeki, T., Goto, T. and Takahashi, T., Journal of Reinforced Plastics and Composites, **34**, (2015), 1298.
- 11) Jia, W., Tchoudakov, R., Segal, E., Joseph, R., Narkis, M. and Siegmund, A., Synthetic Metals, **132**, (2003), 269.
- 12) 横関智弘, 後藤晃哉, 高橋辰宏, 銭丹娜, 伊藤昌次, 小笠原俊夫, 石田雄一, 平野義鎮, 石橋勝, 第6回日本複合材料会議, (2015), 3D12.
- 13) Hariya, E. and Umamo, M., Proceedings of IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility, (1984), 800.