炭素繊維工業特集

炭素繊維製造技術の発展について

伊 藤 昌 寿

1. 製造技術の歴史

古くエジソンが電球のフィラメント用に竹の繊維を炭化したのが、炭素繊維の始まりと云われているが、構造材料としての炭素繊維を、はじめて世に出したのは、米国ユニオンカーバイド社(以下U.C.Cと略)であり、それはレーヨンを原料とし、千数百度の温度で炭化した、クロス状の炭素繊維(弾性率約40 GPa, 強度約0.7 GPa)であった(昭和34年)。その後同社はレーヨンを原料とし、3000℃の高温で延伸しながら黒鉛化する技術を開発し、フィラメント状の高弾性率炭素繊維(弾性率約500 GPa, 強度約2.8 GPa)を製造するのに成功した(昭和40年)。

(注) GPa は国際的に用いられている単位システム
 $40 \text{ GPa} \approx 4 \text{ ton/mm}^2$, $0.7 \text{ GPa} \approx 70 \text{ kg/mm}^2$

一方、上記U.C.C社の動きに刺激された、大阪工業技術試験所の進藤博士は、ポリアクリロニトリル繊維(以下PANと略)を原料とし、酸化工程を経て千数百度で炭化すると、優れた炭素繊維(弾性率160 GPa, 強度0.7 GPa)が得られることを発見した(昭和34年)。さらに英国王立航空研究所のワットおよびジョンソン博士は、進藤プロセスの酸化工程で延伸をおこなうと、弾性率約200 GPa, 強度約1.8 GPaの炭素繊維が得られることを発見した(昭和40年)。この技術は、英国のコートルズ社、ハイフィル社および米国ハーキュレス社などで企業化された。東レは炭素繊維用に優れたポリアクリロニトリル繊維を開発し(昭和41年)、高強度炭素繊維(弾性率約230 GPa, 強度約2.8 GPa)製造法を開発した。その技術を、U.C.C.社の高温エンジニアリング技術とクロスライセンスして、昭和46年に月産1トン規模で上

記特性を有する炭素繊維の生産を開始した。また炭化温度を2000℃以上にあげた高弾性率炭素繊維(弾性率約400 GPa, 強度約2.0 GPa)もほぼ同時期に市販を始めた。なお、進藤プロセスによる企業化は、東レ以外にも日本カーボン、東邦レーヨン社などがおこなっている。

群馬大学の太谷教授は、塩ビを加熱して得られるビッチや石油ビッチを、熔融紡糸し酸化不融化处理した後、炭化して炭素繊維とする方法を考案した(昭和40年)。本法は、呉羽化学(現在は大洋化研)で企業化され(昭和45年)、弾性率約40 GPa, 強度約0.8 GPaの炭素繊維が販売されている。U.C.C.社では、石油ビッチを原料とし、不融化处理をおこなう前に液晶を生成せしめ、それを紡糸工程で配向させる高弾性率炭素繊維(弾性率約350 GPa, 強度約1.6 GPa)の製造技術を開発し、最近に至り試験販売を開始した。

上記の原料の他、リグニン、ポリビニルアルコール、熱硬化性樹脂などを原料とする研究がおこなわれたが、何れも成功していない。

上記したように、さまざまな機械的特性を有する炭素繊維が製造されているが、現在のところ、構造材料として最も注目されているのは、弾性率-強度のバランスのとれたPANを原料とした炭化温度千数百度の炭素繊維である。昭和52年、世界で消費されたPAN系高強度炭素繊維は約280トンと推定されるが、東レ-U.C.C組がその半分を生産・販売し、コートルズ(英)-ハーキュレス(米)組がこれに次ぐ世界第2位のシェアを占めている。その他では、スタックポール社(米)、グレートレークス社(米)、日本カーボン社などが生産している。最近では、東邦レーヨン社が、米国セラニーズ社と提携して生産を開始している。今後さらに本業界への参入者は増える気配がある。

昭和55年頃には、世界の炭素繊維の消費量は年間1000トン近くになることが予想されており、今後世界各社で激しい製造技術開発および用途開発競争がおこなわれるものと予想される。

Development of Carbon Fiber Manufacturing Technology

YOSHIKAZU ITO

TORAY INDUSTRIES, INC.

Managing Director

東レ株式会社 常務取締役(工博)

2. 製造技術の現状と今後の課題

A. レーヨンを原料とする製造技術

レーヨンを原料とする製造技術は、前述の様に最も早く開発され、現在でも主として米国において、年間100トン程度(主として低弾性率クロス)製造されている。然し炭化収率が、約25%と低いことと、得られる炭素繊維の特性が低いことから、将来は、PANなどの他の原料に置換えられて行くものと考えられる。

各種炭素繊維の物性と各種無機繊維の機械的特性を表1にまとめた。また、表2に他の無機繊維との比較をおこなった。

表1 各種市販炭素繊維の機械特性

原 料	強 度 (GPa)	弾性率 (GPa)	伸 度 (%)
レーヨン(低弾性率系)	0.7	40	1.8
“ (高弾性率系)	2.8	500	0.6
ピ ッ チ(低弾性率系)	0.8	40	2.0
“ (高弾性率系)	1.6	350	0.5
P A N(高 強 度 系)	2.8	230	1.2
“ (高弾性率系)	2.0	400	0.5

表2 エポキシ樹脂コンポジット物性

	比強度 (KM)	比弾性率 (KM)	圧縮強度 (MN/m ²)
PAN (高強度系)	160	14,000	1,000—1,400
ガラス繊維(E-グラス)	135	3,300	600
ケ ブ ラ ー	262	9,650	280
ボ ロ ン 繊 維	150	16,000	1,580—3,100

B. ピッチを原料とする製造技術

石油ピッチを原料とする製造技術のうちで、低弾性率炭素繊維の製造技術については、既に紹介されているので、本稿では主として最近開発されている高弾性率炭素繊維の製造技術を紹介する。

通常のピッチは等質(isotropic)であり、それから得られる炭素繊維も等質となり、高温炭化しても低弾性率炭素繊維しか得られない。従って非等質(anisotropic)な炭素繊維を得る研究が行なわれた。市販の石油ピッチは分子量約500の等質ピッチであるがそれを350℃以上の温度で加熱すると脱水縮合反応が起り、分子量1000以上の平面縮合芳香環分子となる(図1)。それらの高分子量分子の数が増えると、その表面張力によって、等質ピッチから分離し小さな雫となる。この液晶の量が約40%を超えると相変換が起り、液晶部分が連続相となる。この状態で剪断力をかけながら紡糸すると、剪断力に平行な繊維軸に沿った配向が発生し、非等質なピッチ繊維

図1 ピッチの縮合反応

となる。この繊維は熱可塑性なので酸化による架橋をおこなって不融化し、続いて炭化すると配向の保たれた高弾性率炭素繊維となる。本技術の問題点の1つは、石油精製の副生成物を用いるので、どの石油精製プロセスの石油ピッチを選ぶかということである。本技術で弾性率に関しては充分高いものが得られているが、問題点はPAN系に比し強度が低いことであり、今後の課題は強度を如何に向上させるかという点にある。

C. PANを原料とする製造技術

PANからの初期のプロセスでは、焼成に数十時間を要していたが、現在用いられている方法では、十数分乃至数十分にまで短縮されている。工程を大別すると、原糸製造工程(衣料用アクリル繊維を用いているところもあるが、炭素繊維用に開発した特殊グレード繊維を用いているところが多い)、安定化工程(脱水素および架橋反応などをおこなう)、炭化工程(不活性気体中で千数百度、場合によっては二千数百度に加熱する)、表面処理工程(樹脂との接着性の向上)、サイジングおよび巻取り工程がある。

PANのポリマは、安定化工程で縮合ピリミジン環を主成分とする架橋構造(図2)となり、次の炭化工程でシアン化水素、窒素などのガスやタール状の高分子分解物を発生しながら縮合ベンゼン環構造が成長し、それが重なり合って黒鉛構造に発展する(表3参照)。

図2 PANの安定化構造

表3 PAN炭化プロセスの概要

温 度	熱 分 解 プ ロ セ ス
300-400℃	直線状ポリマの切断反応および架橋反応の開始
400-700℃	HCN, NH ₃ , CH ₄ , H ₂ および高分子分解物の発生。縮合環の環数の増大
700-1300℃	HCN, N ₂ の発生, 黒鉛様構造の発展

安定化工程は、酸化やニトロ化などの反応によって進行するが、その際の炭素、窒素分子などの結合や、脱水素反応などによる反応熱は、PAN 1kg当り 900 キロ

カロリー近くにまで達し、この発生熱を制御するのが、製造技術のポイントの一つである。炭化工程で 40 重量%以上の分解物が生成し、これは、湿式または乾式で分解除去される。現在市販されている炭素繊維は、強度約 3 GPa, 伸度約 1.2%であるが、実験室的には、強度約 4 GPa, 伸度約 2%のものが得られている。また精密な工程管理によって品質バラツキを最少限に止めることが重要である。将来、飛躍的に需要が伸びることが期待されるので、量産プロセスの確立が今後の課題である。

(昭和 53 年 4 月 25 日受理)

不織布のすべてをコンパクトに 「ノンウーブン・ハンドブック」を刊行

㈱不織布情報は、不織布のすべてをコンパクトにまとめた「ノンウーブン・ハンドブック」を刊行した。

これは不織布が、すでに各方面に利用されているが、また歴史が新しいために一般の認識に乏しく、基礎的な知識すら普及されていない。今後の市場を拓いていくためには、できるだけ多くの人々に「不織布とはどういうものか」ということをPRし、その理解を深める必要があるという業界内外の要望に応えたもの。内容は不織布の定義、歴史から始まり、原料繊維の基礎知識、不織布の分類、各種製造方法、用途の解説から試験方法、規格、国内、海外主要不織布メーカー一覧、その他豊富な統計資料、図表などによって、不織布入門、実用書としても役立つように編集されている。日本不織布工業会の推せん図書。定価 1,500 円(送料 200 円)。申込は不織布工業会(03-669-7730)、不織布情報(06-943-9178)。