「炭素系繊維とその応用」特集

ピッチ系炭素繊維

山 本 巖

1. はじめに

材料革新の進む中で、先端複合材料 (ACM) は、着実に成長し、種々の分野に用途が広がっている。この ACM 市場において、強化繊維としての炭素繊維の役割は極めて大きく、冷戦構造の終焉に伴う米国における国防費の削減、湾岸戦争後の世界的な景気後退により、炭素繊維の世界の需要は一時的には停滞基調にあるものの、1993年には7000トンを上回ると見られている。この主役は PAN 系炭素繊維ではあるが、従来参入していなかったメーカーを中心に、石炭ないしは石油ピッチを原料とするピッチ系炭素繊維に対する関心が高まっており PAN 系炭素繊維とは異なった分野で、既に市場において一定の位置を占めるに至っている。ここではピッチ系炭素繊維の最近の話題を取り入れながら、その製法と物性、用途などについて紹介する。

2. ピッチ系炭素繊維の製法

ピッチ系炭素繊維の代表的な製造プロセスの概要を図

1に示す。

ピッチ系は石炭系ピッチ (コールタールピッチ) あるいは石油ピッチから、紡糸用のピッチをメソフェーズと呼ばれる液晶状態にまで改質し、熔融紡糸により得た長繊維を空気、NOX、オゾンのような酸化性ガスで不融化处理し製造するプロセスと、等方性ピッチの状態のままで遠心紡糸法で短繊維を製造するプロセスに分類される。メソフェーズピッチからの炭素繊維は、1976年に米国 UCC 社により工業化されその後、AMOCO PERFORMANCE PRODUCTS 社に引き継がれ生産されてきたが、その後三菱化成をはじめとする国内各社 (表1) の活発な研究開発の後、工業化するに及んで、その品質は飛躍的に向上してきている。更に、最近ではナフタレンを $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$ のような超強酸触媒下で重合¹⁻³⁾させたり、又はアントラセンやアルキルベンゼン^{4,5)}をホルマリン縮合させることにより、いわゆる“合成ピッチ”と呼ばれるメソフェーズピッチを原料とした炭素繊維の製造法が開発されてきており注目されている。炭素繊維の特性面で、従来にはない特徴を発揮できれば、第三のピッチ系

ピッチ系炭素繊維 (メソフェーズピッチ)

ピッチ系炭素繊維 (等方性ピッチ)

図1 ピッチ系炭素繊維の代表的製造プロセス

Pitch Based Carbon Fiber

筆者紹介 IWAO YAMAMOTO

Mitsubishi Kasei Corporation, Research Center

三菱化成株式会社総合研究所 先端材料研究所 主任研究員

筆者は炭素化学、触媒化学を専門とされ、長年コールタールピッチ系炭素繊維の工業化に従事されている。趣味はゴルフ、テニス、マージャン。

本稿では、ピッチ系炭素繊維の高性能化と応用面について最近の話題を紹介、解説していただいた。

表1 炭素繊維の種類と主要メーカー

炭素繊維の種類	メーカー	生産能力 (T/Y)	商標名
PAN系	東レ	2250	トレカ
	東邦レーヨン	2020	ベスファイト
	三菱レーヨン	500	バイフィル
	新旭化成	450	カーボロン
	カーボンファイバー		
メソフェーズ ピッチ系	三菱化成	500	ダイアリード
	新日本製鉄	12	エスカイノス
	石油系		
	日本石油	50	グラノック
	東燃	12	フォルカ
等方性ピッチ系	ベトカ	12	カーボニック
	呉羽化学	900	クレカ
	ドナック	250	ドナカーボ

炭素繊維としての地位を獲得することもありうるものである。更に、先に述べたように、ピッチを熔融紡糸して製造されたピッチ繊維は、酸化性のガスとおおよそ200～300℃の温度で接触させて不融化されるが、ピッチ繊維がもともと脆弱であることと、反応が発熱反応であるために、反応熱によってピッチ繊維の温度が上昇し、過酸化されたりピッチ繊維同士が融着したりして繊維特性が大きく低下してしまったりする。このプロセスでの技術ブレイクスルーが、高性能のピッチ系炭素繊維の本格製造設備化するに当たっての成否の大きなポイントとなっている。

3. ピッチ系炭素繊維の物性

メソフェーズを原料とするピッチ系炭素繊維は、その発達した芳香族縮合環構造により、炭化あるいは黒鉛化過程で容易に黒鉛結晶へ転化することが知られている。このために、PAN系炭素繊維に比べ低温焼成で高い弾性率のものが得られる。市販のPAN系炭素繊維の最高の弾性率が65T/mm²であるのに対し、現在85T/mm²という高い弾性率のものが商品化されるに至っている。表2に各社の高性能ピッチ系炭素繊維のカタログから集めた物性値を示す。17年前にAMOCO社が商品化してからピッチ系炭素繊維の“強度は低い”という評価が定着していたようであるが、近年日本のメーカーが参入してからの品質向上の進歩は目覚ましいものがある。ピッチ系炭素繊維は、特に高弾性率のグレードで特性面で威力を発するが、引張強度400kg/mm²以上のものが市場で評価されている。

さらに、ピッチ系炭素繊維は通常糸径が10ミクロン以

表2 代表的ピッチ系炭素繊維の物性値

メーカー名	グレード	糸径 (μm)	引張強度 (kg/mm ²)	引張弾性率 (T/mm ²)	密度 (g/cm ³)
三菱化成	長繊維 K135	10	>350	55	2.10
	K137	10	>350	65	2.11
	K139	10	>350	75	2.12
	K13A	10	>350	80	2.13
	K11A	7	>350	80	2.13
	短繊維 K223	10	240	22	2.01
	K661	17	180	18	1.90
新日本製鉄	長繊維 N T-20	10	~310	20	1.95
	N T-40	10	~360	40	2.07
	N T-60	10	~350	60	2.15
東燃	長繊維 F T700	10	340	70	2.16
	F T500	10	320	50	2.14
日本石油	長繊維 X N-50	10	330	50	2.14
	XN-70	10	340	70	2.16

上であり、標準的なPAN系炭素繊維の糸径が7ミクロンであるのに比べて太径である。このために薄物のプリプレグへの対応に限界が生じたり、鋭角な形状を有する複合材や、釣竿のような微小な直径の円管形状の複合材への適用に難しさがあった。図2、図3はの引張弾性率が65T/mm²のピッチ系炭素繊維（三菱化成のダイアリードK13704）のモノフィラメントから、小さな径のループを作ったときの走査型電子顕微鏡（SEM）写真であるが、直径が約1mmで、破断する直前のものである。ループ内側に座屈破壊が始まっている様子をうまくとらえることができている。図4、図5は、同じ弾性率のグレードで糸径が7ミクロンのピッチ系炭素繊維（ダイアリードK11704）のSEM写真であるが、およそ2分の1の直径のループまで作成できることを示している⁶⁾。

最近、引張弾性率が80T/mm²の糸径7ミクロンのピッチ系炭素繊維が開発され市場に出てきておりスポーツ、宇宙の分野でのピッチ系炭素繊維への期待が高まってきているところである。

また、メソフェーズを原料とするピッチ系炭素繊維は黒鉛結晶化度が進んでいるために、電気比抵抗が小さく、かつ熱伝導度が非常に高いものが得られることが判ってきている。そもそも、黒鉛単結晶の熱伝導率は1950w/m・Kであり、銅（Cu）の熱伝導率400W/m・Kをかるくオーバーしている。近年、集積度の高いIC基板の熱の放散効率を向上させたいとか、太陽熱の影響を可能な限り小さくする必要のある人工衛星用部材、またはジャンボジェット機のプレーキ用材料等々、軽量で熱伝導率の

図2 糸径10ミクロンの炭素繊維のSEM写真(

4 糸径7ミクロンの炭素繊維のSEM写真(1)

図3 糸径10ミクロンの炭素繊維のSEM写真(2)

図5 糸径7ミクロンの炭素繊維のSEM写真(2)

高い材料が要求されてきている。ピッチ系炭素繊維では、 $400\sim 600\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ の熱伝導を有するものが高熱伝導グレードとして商品化されてきている、また $1000\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上のものも試作されている。一方PAN系炭素繊維の熱伝導率は $8\sim 100\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 程度でありこの分野では圧倒的にピッチ系炭素繊維が優位な位置を占めていると言える。

4. ピッチ系炭素繊維の用途

ピッチ系炭素繊維はPAN系炭素繊維の場合と同じように、大部分がプラスチック、炭素、セラミックなどの強化補強用として使用され、その一次加工製品や複合成形加工製品が開発されて、用途開拓が進められている。特に、ピッチ系の炭素繊維でも長繊維のものは米国において初めて工業化されたこともあり、宇宙（人工衛星、ロケットノズル）などの分野と民間航空機や軍用機のブレーキライニング向けなど、非常に特殊な分野に限って従来から供給されていた。

しかしながら、最近の日本国内各社が開発した、性能の飛躍的に向上したピッチ系の炭素繊維は、従来PAN系炭素繊維しか使われていなかったゴルフシャフトのような、一般スポーツ分野でその特性を活かした形で適用されるようになってきている。最近ベストセラーになったゴルフシャフトで“力一杯ヒットしても真っ直ぐボールが飛んでいくドライバー”などは、まさしくピッチ系炭素繊維の“高弾性”という性質を活かして設計されたものであり注目されている。

ピッチ系炭素繊維は今後、PAN系炭素繊維が得意としている航空機、スポーツ・レジャーはもちろんのこと一般産業分野でその特徴を活かした形で用途開拓が進みその独自の地位を占めるものと考えられる。

本稿では最近上市又は発表されているもので話題になった、CFRP ロール、プラスチックロッド、C/C ブレーキを例にさらに詳しく述べることにする。

4.1 CFRPロール

工場の機械や、オフィス機器には多くのロールが用いられている。一般に、ロールは非常にシンプルな構造であり、単にベアリングに取りつけるための軸（ジャーナル）がついただけの円筒形状のものである。

しかしながら、ロールの果たす機能は非常に重要で多彩である。フィルムや紙などの巻き取り・送り方向の変換・テンション検出・塗布、グラビア印刷の印胴など、製紙、フィルム、塗布、印刷等の幅広い工業分野で用いられている。ロールに使われる材料は従来鉄であったが、製品がより薄く、より高精度に、より高速で生産されるようになり、ロールへの要求特性が急速に高まってきて

表3 ロール物性の比較（同一サイズ）

	外径 (mm)	内径 (mm)	重量 (kg/m)	たわみ※ (mm)
ピッチ系 超高弾性炭素繊維	100	90	2.39	0.037
PAN系 高弾性炭素繊維			2.32	0.061
アルミニウム			4.03	0.115
スチール			11.73	0.041

※荷重 $100\text{kg}/\text{m}$ のときのたわみ

いる。軽量で、たわみのないロールがピッチ系の高弾性炭素繊維で達成され発表上市されている。表3⁷⁾はPAN系炭素繊維、アルミニウム、スチールを素材にした同じ大きさのロールと比較した場合の重量、たわみ量を示す。高弾性のピッチ系炭素繊維を材料にしたロールは、スチールのおよそ5分の1の重量のもので、スチールのたわみ量以下のものとなっている。低駆動エネルギーでの高速回転が可能で、しかもたわみ変形が少ないロールは印刷、フィルム産業分野などロールと縁が深いところでの産業革命児にも成りうる材料である。

4.2 C/C コンポジットブレーキ

C/C（炭素/炭素）コンポジットは、一般的には炭素繊維強化プラスチック材料を不活性ガス雰囲気下高温で焼成して製造された“炭素”がマトリックスの炭素繊維強化複合材料である。ピッチ系炭素繊維から製造したC/C コンポジット材料は高温でも酸化消耗が少なく熱伝導性も高い材料であることから、高エネルギーを吸収する必要がある苛酷な条件で使用されるブレーキ材料としても応用されることで最近注目されている⁸⁾。

自動車レースのF1（フォーミュラ1）は自動車技術の粋を集めた産物と云えるものであるが、このブレーキ材として開発されている。高速から素早く減速できること、ブレーキ操作が絶え間ないこと、レース中ブレーキ性能が安定していること等、通常の素材ではとても達成しえないような性能がC/Cブレーキで達成されている。重さはディスクが約2kgと金属製の10kgの5分の1と軽量であるが、 3000°C の耐熱性を持つため、ディスクが真っ赤になるような千数百 $^{\circ}\text{C}$ のハードブレーキングを繰り返してもフェード（ブレーキの温度上昇でブレーキ能力が低下する現象）しないブレーキである。C/C コンポジットはF1用のブレーキに限らず、苛酷な使用条件を要求されるブレーキや、さらに工業用途、宇宙産業用へと用途展開が期待されている。

5. 今後の展望

炭素繊維事業は1959年にレーヨン繊維を原料にした米国UCC社による工業化に端を発し、その後日本の技術で開発されたPAN系炭素繊維によって大きく開花してきた。今や21世紀に向けてACM分野には不可欠の材料になっている。PAN系炭素繊維はスポーツ分野、航空宇宙分野に軽量で高強度という性質を武器にその地位を確立していったわけであるが、約20年にも及ぶ地道な市場開発の結果の結実であったと云えよう。プロセスの合理化と事業規模の拡大によるコスト合理化により価格競争力を武器にして多くの工業用途分野に進出していこうとしている。一方ピッチ系炭素繊維は、5年前に三菱化成によって工業化されるに始まった高強度・高弾性の性能を有するいわば第二世代のピッチ系炭素繊維の誕生によって、さらにその用途分野に拡がりを見せようとしている。

しかしながら、大先輩のPAN系炭素繊維との品質、コスト競争をしながら独自の用途開拓をして行かなければならないという厳しい競合環境にある。炭素繊維では原料製造技術、繊維の取扱い技術、樹脂との複合化技術、用途分野での応用技術、と広くてそれぞれに深みのある

技術分野をカバーしなくてはならない。

今後、総合的な技術力の蓄積ももちろんのこと、異業種間の共同開発、メーカー、ユーザー一体となった用途開発が望まれる。さらに、21世紀へ向けてピッチ系炭素繊維が開花していくことを期待してやまない。

文 献

- 1) I. Mochida et al. *Carbon*, **26**, 843 (1988)
- 2) I. Mochida et al. *Carbon*, **28**, 311 (1990)
- 3) I. Mochida et al. *High Temperature = High Pressure*, **22**, 671 (1990)
- 4) I. Mochida, K. Yanagida, K. Tate et al, *Proceeding of International Symposium on Carbon TSUKUBA*, pp50 (1990)
- 5) 柳田和宏, 第16回炭素材料学会 p38 (1989)
- 6) I. Yamamoto et al, *SAMPE International Symposium*, **37**, 820 (1992)
- 7) Mitsubishi Kasei R&D Review Vol 6 (2), 124 (1992)
- 8) 日経メカニカル 1992.10.5 p50

(平成5年2月18日受理)

第13回高分子の劣化と安定化基礎と応用講座

主 催：高分子学会 高分子の崩壊と安定化研究会

協 賛：繊維学会ほか

日 時：1993年6月17日(木)、18日(金)

会 場：大阪科学技術センター404号室

(大阪市西区靱本町1-8-4)

電話 06-443-5321)

定 員：100名

連絡先：〒104 東京都中央区築地2-4-2

築地第3長岡ビル 社団法人高分子学会

第13回高分子の劣化と安定化基礎と応用講座係

電話 03-3543-7857

第17回人間－生活環境系シンポジウム

(人間－熱環境系シンポジウムを改称)

期 日：平成5年12月9日(木)～10日(金)

場 所：大阪ガーデンパレス

(JR新大阪駅から徒歩15分)

発表申込：葉書またはFAXで、1)連名者を含む発表者名、2)題目、3)勤務先、4)連絡先、を記入して申し込む。

申込締切日：平成5年7月10日

原稿締切日：平成5年9月20日

参加費：12,000円

申込先：〒581 大阪府八尾市新塚8-23-1

近畿大学理工学部建築学科

第17回人間－生活環境系シンポジウム実行委員会

電話 06-721-2332(4661), FAX 06-326-0214

第2回日本包装会年次大会

主 催：日本包装学会

協 賛：繊維学会ほか

期 日：平成5年6月15日(火)～16日(水)

場 所：北とぴあ(東京都北区王子1-11-1,

電話 03-5390-1105)

連絡先：日本包装学会

〒103 東京都中央区日本橋茅場町2-6-8

大場ビル3F

電話 03-5695-4030 FAX 03-5695-1939