「繊維への期待」特集

炭素繊維の研究に寄せる期待

塩谷正俊

低密度でありながら高弾性率・高強度であり、優れた耐熱材料として、あるいは高温に耐えて耐蝕性の高い導電材料として将来に互って限らない可能性を秘めた材料、という期待を込めて炭素繊維の構造と物性を中心に研究を進めている。

炭素繊維を含め、炭素材料の裾野の広さと研究の面白さは、その構造の多様性にあるように思う。炭素原子には sp^3 , sp^2 , sp 混成軌道の3つの電子状態がある。炭素原子が sp^3 混成軌道により結合すると、3次元等方性構造を持つダイヤモンドとなり、 sp^2 混成軌道により結合すると、炭素原子が六角網平面状に集合した巨大な平面分子から成る黒鉛が生じる。また、炭素原子が sp 混成軌道により結合したものが、直線的な構造を持つカルビンである。この他にも、結合様式の組み合わせによって無数の構造が存在する。

網目状の炭素原子がチューブ状になるとカーボンナノチューブとなり、電子材料や高強度繊維として有望視されている。また、60個の炭素原子が6員環と一部5員環を形成して集合すると、サッカーボール状の中空分子である C_{60} となる。 C_{60} が作る面心立方格子にアルカリ金属を挿入すると、超導電性が生じる。黒鉛層間には、種々の原子、分子、イオンを挿入することが出来る。このようにして得られた黒鉛層間化合物は、高導電性材料、電極材料、水素ガスの貯蔵・分離材料などへの応用が考えられている。これらの炭素は、人工的に異種の原子や分子から成る複合構造が形成されていること、およびそれにより炭素単体にはない特性が付与されていることから、ナノコンポジットとも呼べる材料であり、将来にかけの展開が期待される。

このような原子、分子レベルの構造に加えて、もう一段高次の構造である結晶の集合状態や組織によって、炭

素材料の多様性はさらに広がる。炭素繊維は、黒鉛と同様に炭素が六角網平面状に集合した炭素網面が構造の基本単位となっている。炭素網面の法線ベクトルの繊維断面への射影は、繊維軸の周りに円筒対称に分布していて、X線的には繊維の種類によらず等価である。しかしSEMで観察すると、原料や製造条件によって繊維断面に等方性、ランダム、ラジアル、オニオンおよびこれらの組み合わせから成る様々な組織が見られる。炭素繊維の内部には、巨大な炭素網面に取り込まれなかった炭素や、やはり炭素網面ではあるがサイズが極めて小さく、特定の配向構造を持っていない炭素も存在する。また、炭素網面の縁には、 sp^3 結合の炭素が存在している。これらの秩序性の低い領域や非晶質は、機械的性質や電気化学的性質をはじめとする多くのマクロな物性に少なからぬ影響を与えている。それにも拘わらず、このような領域の構造や物性については、あまり明確なことがわかっていないようである。

炭素に繊維という形態を付与することの利点は、太さが小さくて長さや太さのアスペクト比が極めて大きいという形態的特徴により、断面二次モーメントが非常に小さくなり、結晶の弾性率が高くても自由な形に変形させることが出来るという点である。これによって、複合材料という形でさらに高次の構造を設計する自由度が得られる。しかし、木炭やコークスから想像できるように炭素繊維も脆性の高い材料で、繊維軸方向に伸張したときの破断伸度は最も強度の高い繊維でも2%台である。これに対して繊維を半径方向に潰したときには、10%以上もの大変形を与えても、荷重を除去すると繊維は元の形に完全に復元する。炭素繊維を大きな曲率に曲げると、繊維側面にキンクバンドが生成するという報告もある。ひずみを取り除くとキンクバンドも可逆的に消滅し、キ

筆者紹介 MASATOSHI SHIOYA

Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology

東京工業大学工学部有機材料工学科 助手、工学博士

筆者は繊維・複合材料の構造と物性に関する研究が専門で、平成4年に櫻田武記念賞を受賞している。

趣味は美術鑑賞とドライブ。

本稿では炭素繊維を中心に繊維の構造と物性についての研究に対する期待を述べて頂いた。

ンクバンドが一度生じても引張強度は低下しない。これらの興味深い現象は、繊維断面組織や結晶子の結合状態、秩序性の低い領域の構造と物性についての知見なしには議論できない。

炭素繊維の構造に関する研究の分野で今後の研究に期待することは、秩序性の低い領域や断面組織など、数値として捕えにくい事柄をうまくキャラクターゼーションし定量化する便利な方法が確立されることである。この方面の研究で障害となっていることは、炭素が黒体で光を透過しないということもあって、構造解析の手法に限られていることである。X線回析は $10^{10} \sim 10^{20}$ の単位格子の平均電子密度分布を高い精度で与えるため、構造解析の有力な方法ではある。非晶質、液体あるいは気体の回析パターンから、原子の動径分布関数を得ることも出来る。しかし、このような手段は基本的に原子配置の周期性に基づいているので、秩序性の低い領域はバックグラウンドあるいは回析を与えない影のようなネガティブなイメージでしか捕えられない。高分解能電子顕微鏡、STM、AFMなどの原子を直接見る手段や、パターン認識、画像処理技術の進歩が、秩序性の低い領域のキャラクターゼーションを可能にすると期待している。

秩序性の低い領域や非晶質の構造解析のもう一つの難しさは、乱れているという以上の適当な表現方法が見当たらないことにある。結晶であれば単位格子内の原子配置さえわかれば、これの並進操作で結晶全体が表現される。しかし、秩序性の低い領域や非晶質では、並進操作の繰り返し単位となる基本構造は存在しない。Hosemannの第2種の乱れによりかなり乱れた結晶の構造を表現することは出来るが、乱れない理想格子を仮想できない程に乱れた構造を、このような概念で取り扱うには限界がある。

不規則で複雑な図形でも、海岸線や雲の形、星の空間の分布、株価の変動などは、マンデルブロによってま

められたフラクタル幾何学によって取り扱うことが出来る。ガラス転移のパーコレーション過程や非晶質の緩和現象についても、フラクタル幾何学が威力を発揮している。フラクタル図形の一つの特徴は、観察するスケール変換に対する相似性にある。金属破壊に関しては、脆性破面の様相がSEMレベルからSTMレベルに互る広いスケールレベルでフラクタル図形とみなされる場合があり、破面を解析して得られるフラクタル次元が破壊じん性値と関係付けられている。炭素繊維については、小角X線散乱強度分布から構造のフラクタル次元が評価されている。乱れた図形のすべてがフラクタル幾何学によって整理されるわけではないにしろ、単位格子の構造とその繰り返しによって全体を表現するという従来の表現方法から離れた新たな表現方法の導入が、組織を対象とする研究や秩序性の低い領域の構造と物性の理解を進めると期待している。

一方、炭素繊維を構成単位とするより高次の複合構造に目を向けると、簡単な積層構造から出発して多軸織物、3次元多軸構造というように、より高度な複合構造の構築へと研究が展開されている。さらに進んで、自己調節機能や自己修復機能を有するインテリジェントマテリアルの構想が、近年盛んに議論されている。高機能・高性能材料の究極的な姿は、機械的・熱的特性に対する複雑な要求を満たしているだけではなく、熱・光・電気信号の伝達作用や多様な物理的・化学的諸特性が一つのシステムとして組み込まれた集合組織である。このような材料の手本ともなる生体内で作られる複合材料は、ミクロからマクロに至る広いレベルで階層的構造を形成していることが特徴で、その構造要素は繊維状の組織であることが多い。このことから考えて、繊維材料の物性や構造形成についての研究が、未来の材料を構築するための礎となると期待している。

(平成5年11月4日受理)