総説

炭素繊維に関する最近の動向

大 谷 杉 郎

1. はじめに

炭素繊維は、もっとも将来性のある炭素材料の一つであるといわれている。現状では、まだ十分な工業性を確立したとはいえないが、ようやく材料としての炭素繊維の概念がはっきりしてきた。

最近の炭素繊維全般をながめて気付くことは、普通品と特殊品の2つの種類にはっきりと区分されてきたことである。普通品とは、引張強度(S)が $12 \times 10^6 \text{ g/cm}^2$ 、ヤング率(E)が $4 \times 10^8 \text{ g/cm}^2$ 程度以下のもので、U. C. C. の VYB 級のものをはじめ、現在一般に市販されているものをさす。特殊品とは、 S が $17 \times 10^6 \text{ g/cm}^2$ 以上 E が $28 \times 10^8 \text{ g/cm}^2$ 程度以上のもので、U. C. C. の "Thornel 40" や英国の R. A. E (Royal Aircraft Establishment) の製品などがこれにあたる。普通品の用途は、各種のロケット用ノズル材料をはじめ、パッキング発熱体、断熱材などで、すでにある程度の市場を確保している。ロケットノズル材料としては、15 ないし 25% のフェノール樹脂を結合材に用いた積層物が主で、炭素だけの、つまり炭素で結合した炭素繊維の積層物もある。またパッキングとしては、テフロン含浸をほどとした耐熱耐寒性のものがめだっている。わが国でもパッキングを中心に次第に需要を増し、ロケットノズルについても、東大、科学技術庁ともにその実用化に向けて進んでいる。この種の用途に対しては、さほど難しい性質上の制約がなく、U. C. C. でも普通品の特性は、すでに前述の数値で満足すべき段階に達したとみているようである。問題は、価格を今後どこまで下げうるかである。現在のところ kg 当り 1~2 万円というところであろう。最大の需要をもち、またもっともその研究に熱心な米国において、当面する最大の研究課題は、特殊品の性質改

善である。その目的とするところは、航空機やロケットなどの構造材として、現在の金属材料のかわりに炭素繊維で補強した樹脂材料を使用することである。現状ではすでに炭素繊維それ自体の強度やヤング率は、つぎの節で述べるようにほぼ目的達成の見込みがついてきた。しかし、この炭素繊維のすぐれた性質を、そのまま生じた Composite Material がなかなか得られないところに最大の問題点が残されている。このクラスの製品についても、最近ようやく将来の価格がどの辺までさげうるかが問題になりはじめているようである。

エジソンが白熱電燈用のフィラメントのために、最初の炭素繊維をつくったのが 1888 年、約 20 年後にタングステン線に追われて姿を消した。新しい炭素繊維は、1950 年代の後半から登場して約 10 年、はたして期待どおりの発展をみることができるかどうか、価格の見通しをも含めて楽観視する者と、否定的な者とがなお共存している状態にあることも事実である。

炭素繊維の一般的な紹介は、すでに別の機会に^{1,2,3)}行なっているので、この稿では、1965 年以降最近までの動向を中心に 2, 3 の紹介を試みたい。

2. 補強材 (Reinforcement) としての炭素繊維

普通品の応用面に関する研究や、コストの低下のための研究も各方面でおこなわれている。しかしそれにもまして、最近もっともめだつた研究努力は、前述した特殊品の性能向上である。米国では空軍を中心にして、1980 年を目標に、画期的な複合材料 (Composite Materials) の完成を目ざしている。もちろんこの目的のために検討されている繊維材料は、炭素繊維だけにきぎらない。各種の無機繊維やヒゲ結晶 (Whisker) がある。これらについての詳細な説明は他にゆずるとして、図 1⁴⁾ に各種繊維状物質の単位重量あたりのヤング率 (比ヤング率) と比強度との関係を総括的に示した。Multiphase の中には B, B_4C, SiC, TiB_2 などの繊維と炭素繊維とを含んでいる。Polycrystalline とは、 Al_2O_3, ZrO_2, BN な

Recent Development on Carbon Fiber

SUGIO OTANI, Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu City, Gunma Pref., Japan
群馬大学工学部 教授

図1 各種補強材の比強度と比ヤング率との関係

図2 各種繊維状物質の強度と温度との関係

どの繊維が入る。また Whisker としては Al_2O_3 , BeO , B_4C , SiC , Si_3N_4 それに黒鉛などがあげられる。この図から、これらの繊維状材料がガラス繊維などにくらべて、著しく大きい比ヤング率をもつことがわかるであろう。S. S. Brenner ら⁹⁾は Polanyi ら¹⁰⁾の提出したヤング率と理論強度との関係についての式、すなわち $S_t \cong \sqrt{4Er/a}$ (S_t : 理論強度, E : ヤング率, r : 表面エネルギー, a : 原子間距離) をもとにして、これら繊維状物質の理論強度が $0.03E \sim 0.17E$ の間に入ることを示した。図にはその平均値として $0.1E$ の直線が示してある。この結果からすれば、 E の実測値から推定される最高強度は、いずれの場合も現在のものより遙かに大きく、今後改善の余地が大いにあることを示している。また黒鉛ヒゲ結晶の値として強度が $2 \times 10^7 \text{ psi}$ (1.4×10^9

g/cm^2), ヤング率 $14 \times 10^7 \text{ psi}$ ($9.8 \times 10^9 \text{ g/cm}^2$) が⁷⁾という数値⁷⁾もある。図1から炭素繊維のおかれている位置の概念をうることができるであろう。

これら繊維のもう一つの特徴は、その耐熱性の大きいことである。いくつかの例を図2⁴⁾に示した。この図からみると、炭素繊維は 1000°C 以上の高温で、もっとも強度変化の少ない繊維であることがわかる。

これらの繊維を用いて、各種の複合材料をつくった場合に期待される比強度と比ヤング率との関係⁸⁾を図3に示した。CARBON/RESIN という表示は、炭

素繊維で補強した樹脂(エポキシ)という意味であり、同様に $\text{B}_4\text{C}/\text{ALUMINUM}$ または Al_2O_3 IN ALUMINUM とあるのは B_4C または Al_2O_3 の繊維で補強したアルミニウム金属を示している。図中で斜線をほどこしたものは Whisker を使用したもので、その他は連続した長繊維を使用したものである。図3でみると、炭素繊維で補強したエポキシ樹脂、ついで Boron 繊維で補強したエポキシ樹脂がもっとも比ヤング率が大きくなることが期待され、現在構造物として一般に使用されているスチールやアルミニウムあるいは、ガラス繊維を用いた強化プラスチックの数倍から10倍にも達することがわかる。したがって、こ

のような複合材料がロケットや航空機の構造物材料に利用されるようになると、機体重量の軽減による航続距離の倍増や、超音速飛行のマッハ数をさらにあげることなどがはじめて可能になるものと期待されている。この図3に示された内容は、米国において、きわめて大きな研究努力が炭素繊維にそそがれている理由を端的に示している。またこの結果からすれば、炭素繊維—樹脂系が最良のはずであるが、前節でもふれたような問題がまだ残っており、現在のところ Boron 繊維—樹脂系とはほぼ同等ないしやや劣る段階にある。そのため米国では Boron 繊維—樹脂系をまず取り上げ、同時に炭素繊維—樹脂系について、繊維そのものの改善と、複合物作成上の諸問題解決にも力を入れているというのが現状である。

このような補強材としての炭素繊維の研究を意欲的に

図3 市販の金属と新しい繊維で補強した各種複合材料の比強度および比ヤング率 (室温)

図4 R. Bacon の提案する C_4 fragment の生成

おこなって、極めて限定された量ではあるが外部に供給している会社は、現在のところ米国で U. C. C と Carborundum Co. 英国で Rolls-Royce Ltd. と R. A. E. の合計4社であろう。普通品の生産は上記米国2社のほかに米国、日本でそれぞれ数社をかぞえる。

3. 最近における研究の動向

3-1 レーヨン系炭素繊維

レーヨンを原料とする炭素繊維の研究は、主として米国でおこなわれている。R. Bacon^{9,10)}は炭化機構と構造についての研究を行った。彼らはセルロース環中の C_4 fragment が重要な役割をはたすという立場で説明を行なっている。すなわち、280°C までは主として脱水反応が、ついで 300~400°C 間ではこれに脱 CO, 脱 CO_2 反応が加わり、結局図4中の3, 4, 5, 6の炭素、すなわち図5の点線でかこまれた部分の炭素が残る。これが図5-aのような縦方向の重合、または図5-bのような横方向の重合を行なって炭素構造の基本である蜂巣型の芳香族平面をつくる。引伸ばされた原糸の場合には縦方向の、無引伸の場合には横方向の重合がそれぞれ主としておこなわれる。

1000°C 程度の焼成温度では、まだ結晶性の悪い状態

図5 縦方向 (a) および横方向 (b) の重合による炭化機構 (R. Bacon)

ではあるが、それでも生じた芳香族平面が繊維軸方向に平行に配列した基本構造がみとめられる。その後さらに温度をあげると、次第に結晶成長がおこなわれ、2800°C 付近で明確な黒鉛構造を示すようになる。同時に著しい配向性がみられる。もし原料繊維を緊張しながら上述の加熱処理を行なうと¹¹⁾、最終的に得られる黒鉛繊維の示す配向性はさらに顕著になり、伸度の小さい、したがってヤング率の大きなものが得られる。このようにして得られた繊維の繊維軸に直角方向の断面の構造を模型的に示すと図6のようになる。図中の直線一本は、黒鉛結晶をつくっている芳香族平面一枚の断面を示している。こ

図 6 黒鉛繊維の繊維軸に直角な断面の一部分を示す構造模型（一本の直線は一枚の芳香族平面の断面を示し、積み重なった一群が黒鉛フィブリルの断面に相当する）

の平面が図のように規則的に積み重なり、軸方向にのびた層をつくる。この層が黒鉛の結晶構造をもったフィブリルに相当する。軸方向にそってのびたこのフィブリル間にできる角柱型の空孔は、全体の約 30% をしめるといふ。

緊張しながら加熱処理を行なうという方法は、高ヤング率をもった炭素繊維をつくるための、もっとも重要な方法となっている。この緊張下加熱処理は、伸度を小さくすると同時に、幾分強度の増加にも貢献している。しかし強度に関係する因子は複雑で、現在のところまだ満足すべき解決点に達していない。これまでの結果では、焼成時の不活性雰囲気として、窒素を用いずにアルゴンを用いること、加熱変化に対応したもっとも適当な処理温度の制御を行なうことなどが要点であるらしい。このような研究の結果概況で述べた“Thornel 40”が市販されるようになり、研究室的には強度の最高として $37 \times 10^6 \text{ g/cm}^2$ 、ヤング率の最高として $63 \times 10^6 \text{ g/cm}^2$ という値も得られるという。

焼成後の表面処理による強度の増加も試みられている。その一つの例は、普通品に対して、気相熱分解法により黒鉛層を被覆したり、金属炭化物、酸化物、窒化物などの被覆も行なわれている。これらの処理によって最高 2.4 倍程度の強度の改善が認められ、同時に最大の弱点である空気中での加熱酸化消耗も大きく改善される¹²⁾。

3.2 アクリルニトリル (PAN) 系炭素繊維

表 1 R. A. E. Carbon Fiber の機械特性

	Glass Fiber		R. A. E. Carbon Fiber		High Tensile Steel S 99
	E. Glass.	H. T. S. Glass	High Modulus	High Breaking Strain	
比 重	2.54	2.54	2.00	1.74	7.87
強 度 (psi)	250×10^3	380×10^3	300×10^3	430×10^3	190×10^3
比 強 度 (psi)	98×10^3	150×10^3	150×10^3	250×10^3	24×10^3
ヤング率 (psi)	10×10^6	12×10^6	60×10^6	33×10^6	30×10^6
比ヤング率 (psi)	3.9×10^6	4.7×10^6	30×10^6	19×10^6	3.8×10^6

図 7 R. A. E. Carbon Fiber の焼成温度と特性との関係

図 8 1500°C 焼成物についての強度分布

進藤¹³⁾によればはじめられた PAN 系炭素繊維の最近の研究で注目すべきものは、片山^{14,15)}が炭化過程の検討を行なっていることと、英国で高ヤング率炭素繊維がつくれ^{16,18)}、その構造と物性との関係がかなりあきらかになったことである。

英国での研究は、PAN 系炭素繊維、それも補強材用の高ヤング率炭素繊維に力点が置かれている。表 1 に最近 R. A. E が公表している資料による機械的性質の例を示した。この表によれば、比強度、比ヤング率は勿論、比重を考慮しない強度、ヤング率においてもガラス繊維を越えるものが、供給されはじめていることを示している。前節でのべた研究室段階のものを別にすれば、一般に入手可能な試料のうちでは、この R. A. E. のものが現在のところ最良のも

のとされている。製法の詳細は明らかにされていないが、レーヨン系のところでのべた緊張下加熱と雰囲気、温度制度などが、基本的にはやはり製法の要点になっていると推測している。この繊維の処理温度と機械的性質との関係¹⁶⁾は、図7のとおりで、強度のもっとも大きいものは 1500°C 付近、ヤング率の最大のもは 3000°C 付近で、それぞれ焼成したものということになる。希望する性質によって処理温度を選定するわけである。表1に強度やヤング率の値が示されているが、炭素繊維の場合には、R. A. E 製品にかぎらずいずれの製品の場合でも、これらの測定値が通常の有機繊維にくらべて大きくバラツいた値を示す。R. A. E 炭素繊維についての一例¹⁶⁾を図8に示した。

最近 W. Johnson ら¹⁷⁾と D. V. Badami ら¹⁸⁾が、この炭素繊維の構造をあきらかにした。いずれも電子顕微鏡と電子線回折、またはX線回折による観察である。W. Johnson らによれば、もっとも基本的な構造は、100 Å の幅をもった細長い芳香族平面が、3.59 Å の間隔で 12 枚以上積み重なった結晶層である。長さについては正確には決定できないが、この黒鉛構造を示す幅 100 Å、厚さ約 50 Å のフィブリルが、図9に示すようにおたがいに結合し合って繊維全体にわたる網状構造をつくり、繊維軸方向に平行な方向に配向する。この構造は、前節で紹介したレーヨン系炭素繊維についての R. Bacon らの考えと全く同じである。図6が軸に直角な方向の断面を、図9が軸と平行な方向の断面をそれぞれ示していることになる。彼らはヤング率の大小はこのフィブリルの配向性によってきまり、強度はフィブリル相互の結合のいかんによって左右されるものと考えている。またこのような繊維全体にわたる網状構造を基礎にして、熱および電気の伝導性も説明されるとしている。

片山らは、加熱にともなう機械的性質と吸湿性の変化から、結晶構造よりはもう少

図9 繊維軸に平行な切片にみられる網状構造 (W. Johnson らの電子顕微鏡写真をスケッチした)

し巨視的な立場からの考察を行なっている。

3.3 ビッチ系炭素繊維

これまでもふれたように、普通品、特殊品ともに将来の価格が問題になりはじめている。原繊維をもととして、炭素繊維の重量収率をみると、レーヨン系で 25% 以下、PAN 系で 50~40% と思われる。したがって原材料費はレーヨン系では原料繊維の4倍以上、PAN 系でも 2~2.5 倍は少なくとも見込む必要がある。現在のところでは、まだ価格の中に占める材料費の割合は小さく、その大部分は研究投資の回収や、長時間を要する焼成過程の経費である。しかし原材料費が炭素繊維の価格を左右する段階もまもなく考えられそうである。特性面での可能性とともに、このような価格の立場から、石油アスファルト、コールタールピッチ、あるいはポリ塩化ビニルを 400°C で焼成して得られるピッチなど、広くピッチ類一般を原料とする MP 炭素繊維^{19,20,21)}もある程度注目されている。MP 炭素繊維は、まだわれわれの研究室規模の段階をでないが、今年に入って基本的な問題が、ある程度あきらかになってきた。まず紡糸用原料として用いられるピッチの中の平均的な分子モデルは、原料ピッチによって異なるが、いずれも図10に示すような多環芳香族を主体とするものであることがわかった²²⁾。このようなピッチを溶融紡糸したのち、オゾン酸化および 300°C 以下での空気酸により不融不溶の繊維に変質させ、その後不活性気相中で炭化するわけであるが、もっとも問題の多い 500°C 以下、特に 300°C 以下の温度範囲での変化の詳細があきらかになった²³⁾。面白い点は、最初の 70°C におけるオゾン酸化でピッチ繊維の表面にう

図10 紡糸用ピッチ原料の平均的な分子模型

すい不融不溶の表面被膜がつくられ、ひきつづく空気酸化で、中心部分の多環芳香族相互の橋かけが行なわれるようになることである。この際の化学的变化についても考察が行なわれた。黒鉛化段階の研究がまだほとんどなされておらず、したがって高ヤング率の補強材としての検討はこれからの問題であるが、レーヨン、PAN系の炭素繊維と異なり、黒鉛化し難い基本構造をもつ²⁴⁾ことが、どのような影響をみせるか興味のあるところである。また日本カーボン K.K. の石川、森下²⁵⁾は石油スラッジを原料とする同系統の炭素繊維についての報告を行なっている。

3.4 その他の新しい炭素繊維

工業的にみた場合には、これまでのところレーヨンス系PAN系が世界の大半を占めているが、新しい原料による注目すべき試みもいくつかある。MP炭素繊維もその一つであるが、比較的早く公表された。これ以外のものとして、つぎの3種を紹介しておく必要があるだろう。

1) リグニン-PVA系炭素繊維、2) ビニロン系炭素繊維、3) 熱硬化樹脂系炭素繊維。面白いことに、これらはいずれもわが国での研究である。世界的にみると、米国のレーヨンス系の開発と改善に主力をそそぎ、日本では進藤らのPAN系、われわれのMP系、それにこれからのべる3種類と、新しい原料の開拓に特色を発揮し、やや後発の英国ではPAN系の改善に傾倒している。最近になってドイツその他でも研究をはじめているようであるが、まだ注目すべき報告には接しない。

リグニン-PAN系炭素繊維²⁶⁾は、現状日本化薬 K.K. でパイロットプラント規模でつくられている。これはリグニン:PVAの重量比がおおよそ2:1になるようなアルカリ液を原液として紡糸し、これを不活性気相中で焼成するものである。これは前記普通品級の炭素繊維であるが、リグニン中の熱反応性の大きい官能基と、PVAの熱分解で生ずるアルデヒド基との作用で、雰囲気とは関係なく容易に分子間架橋結合をつくることに特徴があり、焼成工程が時間的に著しく短縮される。また焼成の最終段階で空気を導入すれば、容易に繊維状の活性炭素をつくることができる。また紐状の炭素繊維の場合には伸度が50%以上におよぶ高弾性のものもつくられている。

ビニロン系炭素繊維は、進藤らがPAN系の開発にひきついて行なっているもので、ビニロンまたはレーヨンを塩酸ガス雰囲気中で焼成することの特徴とするものである。これは、酸の蒸気を含む酸性雰囲気、含酸素高分子の炭化収率の増大に顕著な効果をもつという事実を見出し²⁷⁾、これをビニロン、レーヨンなどの炭化に適用したものである。これまでビニロン系炭素繊維は、収

率強度ともに小さく、難点が多かったが、この方法によって格段の改善がなされ、普通品級の強度をもつようになった²⁸⁾。

最後の熱硬化樹脂系炭素繊維は、東海電極 K.K. の山田²⁹⁾が、すでに公表して注目をあびたガラス状炭素材の研究にひきつづき、同系統の原料を用いてガラス状炭素の繊維をつくることを可能にしたものである。原料としてはレゾール、ノボラックおよびフルフリールアルコールの初期縮合物を7:1:2または8:1:1の割合に混合したものを用い、これを紡糸口から氷冷した酸水溶液中で巻取り、室温で12日間硬化させた後炭化するものである。この方法によって得られた1000°C焼成の炭素繊維の強度は、直径によってかなりの差があるが、10~12μのもので4~20×10⁶ g/cm²、10~8μのもので13~20×10⁶ g/cm²の値を示している。10~8μの繊維の示す強度は、ちょうど前記普通品と特殊品の間中に位置することになる。黒鉛化の結果が公表されていないので、最終的なことはまだわからないが、強度の割にはヤング率はこれまでのところあまり大きくない。基本構造はMP繊維と同じグループに属するものと考えている。

4. む す び

ここ数年の間に、炭素繊維の基本構造や、炭化機構という基礎理論の面でも、品質改善の面でも顕著な発展がみられた。この稿ではほとんど触れることができなかったが、普通品の用途開発についても地道ではあるが、多くの努力がはらわれている。

これまでほとんど現象論的に進められてきた研究にも、ようやく一つの筋ができてきたように思われる。

工業性についてはいまだに多くの問題を残しているが、まさに夢多く悩みもまた多い青春時代というべきかも知れない。

文 献

- 1) 大谷; 高分子, 14, 371 (1965)
- 2) 大谷; 表面, 5, 81 (1967)
- 3) 大谷; 炭素, No. 50, 32 (1967)
- 4) W. H. Sutton, H. W. Rauch, Sr; Tenth National SAMPE Symposium, San Diego, California, November. (1966), General Electric Space Sciences Laboratory, Technical Information Series. R 66 SD 46 (1966)
- 5) S. S. Brenner; "Factors Influencing the Strength of Whiskers", presented to ASM seminar on Fiber Composite Materials, Philadelphia, Pa., Oct. 1964
H. W. Rauch, W. H. Sutton; General Electric Space Sciences Laboratory Technical Information Series. R 66 SD 12, March (1966)
- 6) Von M. Polanyi; "The Nature of Fracture",

- Z. Phys. 7, 323-7 (1921)
- 7) The IRON AGE, November 25, 70 (1965)
- 8) L. Steg, B. W. Rosen, W. H. Sutton; "Fiber Reinforced Composite Materials" presented to Seventh International Symposium on Space Technology and Science. Tokyo, Japan. May, (1967)
- 9) M. M. Tang, R. Bacon, Carbon 2, 211 (1964)
- 10) R. Bacon, M. M. Tang Carbon 2, 221 (1964)
- 11) R. Bacon, 8th Conference on Carbon, at Buffalo, June (1967)
- 12) D. L. Schmidt, H. T. Hawkins, Rubber and Plastics Age, 642 (1966), Air Force Materials Laboratory Technical Report AFMLTR-65-160 Aug. (1965)
- 13) 進藤; 大工試報告, 12, No. 2, 110, 119 (1961)
- 14) 宮道, 菊地, 安齊, 片山; 織学誌, 21, 635 (1965)
- 15) 宮道, 片山; 織学誌, 21, 640 (1965)
- 16) R. Moreton, W. Watt, W. Johnson, Nature 213 690 (1967)
- 17) W. Johnson, W. Watt, Nature, 215, 385 (1967)
- 18) D. V. Badami, J. C. Joiner, G. A. Jones, Nature, 215, 385 (1967)
- 19) S. Ōtani, Carbon, 3, 31 (1965)
- 20) S. Ōtani, K. Yamada, T. Koitabashi, A. Yokoyama, Carbon, 4, 425 (1966)
- 21) 大谷, 山田; 工化, 69, 626 (1966)
- 22) S. Ohtani; 8th Conference on Carbon at Buffalo June (1967)
- 23) S. Ōtani; Carbon, 5, 219 (1967)
- 24) S. Ōtani; Carbon, 3, 213 (1965)
- 25) T. Ishikawa; M. Morishita; 8th Conference on Carbon at Buffalo, June (1967)
- 26) 福岡, 大谷; 日本化学会 20 年会, 東京, 4 月 (1967)
- 27) 進藤, 中西, 紙谷, 相馬; 日本化学会 20 年会, 東京, 4 月 (1967)
- 28) 進藤, 中西; 日本化学会 20 年会, 東京, 4 月 (1967)
- 29) S. Yamada, M. Yamamoto; 8th Conference on Carbon at Buffalo, June (1967)
- 30) A. E. Standage, R. Prescott; Nature, 211, 169 (1966)

(昭和 42 年 11 月 2 日受理)