繊維の価格が高いことに加えて、炭素化・黒鉛化といった電気と時間を消費する C/C 複合材料の価格が高いことも発展を遅らせている要因の一つであろう。しかし、最近になって国のプロジェクトとして通産省の次世代超耐環境プロジェクトや HOPE 計画が推進され C/C 複合材料の開発が急ピッチで進められている。さらに文部省のエネルギー特別研究や日本原子力研究所の JT-60 でも、C/C 複合材料が核融合炉第 1 壁の最有力材料として研究されているようである。また、炭素関連企業で構成しているニューカーボンフォーラム等でも C/C 複合材料の研究を始めるなど、この C/C 複合材料が注目されてきた現在、C/C 複合材料の活発な研究発表ならびに急速な材料の発展が望まれている。

本稿は、日本複合材料学会第 101 回月例研究会で発表したものを一部転載した。

参 考 文 献

- 1) E. Fitzer : *Carbon*, 25 (1987), 163-190.
- 2) J.D. Buckley : *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67 (1988), 364-368.
- 3) 大谷杉郎, ほか : 炭素繊維, 近代編集社, 東京 (1983).
- 4) 奥田謙介 : 炭素繊維と複合材料, 共立出版, 東京 (1988).
- 5) J. Persh : *Ceram. Bull.*, 68 (1989), 1174-1176.
- 6) 安田榮一, 木村脩七 : 炭素, 115 (1983), 196-208.
- 7) E. Fitzer & B. Terwiesch : *Carbon*, 11 (1973), 570-574.
- 8) E. Yasuda, Y. Tanabe, L.M. Manocha & S. Kimura : *Carbon*, 26 (1988), 255-257.
- 9) 中川隆夫, 橋 晴, 山下美穂子, 張 東植, 大蔵明光 : CPC 研究会資料 (1989).
- 10) L. Manocha, E. Yasuda, Y. Tanabe & S. Kimura : *Carbon*, 26 (1988), 333-337.
- 11) D. Hull : *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1982), p.126; J. Cook & J. Gordon : *Proc. R. Soc. London A*, 282 (1964), 508-520.
- 12) E. Yasuda, K. Taniguchi, Y. Tanabe, R. Chikugo, S. Kimura & Y. Matsuo : *AMSES*, in printing.
- 13) Y. Touloukian, R. Powell, C. Ho & P. Clements : *Thermal Conductivity, TPM*, vol. 2, IFI/Plenum, New York (1970), p.41.
- 14) 木村脩七, 安田榮一, 田辺靖博 : 窯業協会誌, 93 (1985), 89-95.
- 15) 後藤純孝, 木内昭男, 照山量弘, 安東俊郎, 山本正弘, 高津英幸, 堀池 寛 : プラズマ・核融合学会第 6 回秋季講演会要旨集 (1989), 5aD10.
- 16) 田辺靖博, 安田榮一, 町野 洋, 木村脩七 : 炭素, 132 (1988), 2-5.
- 17) E. Yasuda, S. Kimura & Y. Shibusa : *Trans. Jpn. Soc. Compos. Mater.*, 6 (1980), 14-23.
- 18) J.S. Strife & J.E. Sheehan : *Ceram. Soc. Bull.*, 67 (1988), 369-374.
- 19) 田辺靖博, 安田榮一, 木村脩七, 岡峰正治 : 炭素, 131 (1987), 181-186.
- 20) W. Huettner, R. Weiss & T. Scheibel : Ext. Abstr. of 19th Biennial Conf. on Carbon, Penn. State Univ. June 25 (1989).
- 21) *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68 (1989), 2115-2121.

解 説

強化繊維—II. グラスファイバー

硝子繊維の最近の開発動向

上 田 市 三*

1. はじめに

複合材料としての GFRP がわが国に登場してからすでに 40 年の歴史を重ねてきた。そして有用な産業材料

としてあらゆる分野で利用されるようになり、産業の高度化と技術革新に対応して、技術の進歩と応用の拡大のテンポは著しく、そのポテンシャルはますます高まっている。

* Ichizo UEDA : 日東紡績(株)グラスファイバー事業本部 (103 東京都中央区日本橋久松町 9-9)

1989 年の全世界の複合材料の市場規模は、
日本 約 59 万トン (GFRP・FRTP の合計)

米国 約 118 万トン (GFRP・FRTP・ACM)

欧州 約 117 万トン (GFRP・FRTP)

と発表されており、カナダ・東欧・東南アジア・中東・南米などの地域の生産を含めると、300 万トンを大きく越えるものと推定される。

華やかに、その成長が喧伝されているにもかかわらず、CF/アラミド繊維などを基材とする ACM (先端複合材料) は、量的にはそのうちの 1% 以内に過ぎない。複合材料の強化基材の 99% はグラスファイバーである。全世界の硝子繊維基材の生産量は年間 100 万トンを越える。

GFRP として、不飽和ポリテステルからスタートした複合材料のマトリックスは、熱硬化性樹脂ではビニルエステル、エポキシ、フェノール(レゾール)に拡がりまた熱可塑性樹脂 (ABS/PP/PA/PET/PBT/PC など) による FRTP の著しい成長も、複合材料の世界をさらに奥行き深いものとした。そしていま、スーパーエンジニアリング樹脂 (PEEK/PEI/PES/POM/PPS/BMI など) がグラスファイバーを強化材として、高性能複合材料の新しい発展を見せようとしている。

グラスファイバーは、複合材料強化基材として、バランスの良い優れた性能を持つばかりでなく、その材料価格の安さとともに、半世紀に及ぶ複合材料技術の蓄積が今日のポテンシャルを支えているのである。

2. グラスファイバーの技術要素

グラスファイバーはその名のとおおり、材質としてのガラスの性能と、形状としての繊維の性格との両面を兼ね備えている。透明性や電気絶縁性、耐薬品性、耐熱性、不燃性などのガラスの本質的な性質を持ちながら、繊維化することにより、板ガラスや瓶ガラスなどから連想される、壊れやすいというイメージからは想像できない高い強度を獲得し、しなやかさ、紡織性、ドレープ性を持つことができたのである。そして、一般の有機繊維とは一線を画した産業材としての性能を具現した。繊維強化プラスチックというコンセプトは、グラスファイバーを現代の材料として、位置づけたのである。

複合材料基材としてのグラスファイバーは、すでに技術的に完成度の高いレベルに達している。複合材料技術の拡がりとともに、各種マトリックスとの親和性の向上と成形技術への適応を目的とした、界面処理に関するきめ細かい開発・改良が、現在の研究テーマの中心となっているため、華々しい成果の発表は少ない。しかし一方、産業の革新は更なる新しいニーズを提起している。いま革新的な技術開発は、グラスファイバーの可能性をさら

に拡大すべく、それぞれの技術要素の先端で多角的に進められている。

グラスファイバーは、硝子(窯業)技術と繊維技術と複合材料技術とを総合した、トータルな技術の集大成である。基本的には、

ガラス組成……………基本物性

繊維径(繊維度)……………繊維としての物性・加工性

断面形状……………同上

表面処理……………複合材料としての物性・加工性

基材形態……………成形加工性

の各技術要素から成り、それらの組み合わせによって、多種多様な市場のニーズに応えることができる。膨大な種類の商品群が市場に供給されている。

本文では、これらの技術要素から見たトピックス的な開発テーマを紹介する。

3. 組成からの展開

グラスファイバーはその組成によって、機械的・化学的・電氣的・熱的な性能が異なる。現在、グラスファイバーの組成は、「E-glass」が主体となっており、世界の全生産量の大部分を占めているが、複合材料の発展とともに、特殊な組成のグラスファイバーも増加している。

3.1 T-glass

先端複合材料の強化基材として、CF やアラミドファイバーが急速な展開を見せている。しかし、統計上、全世界で年間 13,000 トンの需要と言われる先端複合材料強化繊維のなかに、高強度・高弾性率グラスファイバー(OCF 社の「S-glass」/日東紡の「T-glass」)がその 4 分の 1 の 3,500 トンを占めていることは余り知られていない。高強度グラスファイバーは ACM 材料として位置づけられ、その一翼を担っているのである。

軟化点が約 1,000°C と耐熱性が「E-glass」より 200°C 高く、強度・弾性率が 3 割以上高い、日東紡「T-glass」を使用した複合材料は、引張り強度では CF とほぼ同等の性能を持ち、CF に比較して最大伸び率の大きいこと、アラミドに比べてクリープ特性の優れていることから、UD・引き抜き材・FW のような一方強化複合材料の基材に最適である。また、アラミドを凌ぐ高い耐衝撃性とも相まって、CF やアラミドファイバーを補完する材料として、単独に、あるいはハイブリッドされて使用される。航空・宇宙産業ではヘリコプターの回転翼・旅客機のパロー・高圧空気ポンペに、先端産業では光ファイバーテンションメンバー・風力発電用大型タービンに、またテニスラケットやスキーなどのスポーツ用品やヘル

表 1 グラスファイバーの種類と組成

成 分	種				類	
	E-ガラス (%)	C-ガラス (%)	A-ガラス (%)	T-ガラス (%)	M-ガラス (YM-31-A) (%)	AR-ガラス (%)
SiO ₂	52~56	60~65	72	64.3	53.7	55~62
Al ₂ O ₃	12~16	2~6	0.6	24.8		1~5
CaO	15~25	} 15~20	10	<0.01	12.9	} 0~12
MgO	0~6		2.5	10.3	9	
Na ₂ O+K ₂ O	0~1	8~12	14.2	0.27		13~18
Fe ₂ O ₃				0.2	0.5	
Li ₂ O					3	
BeO					8	
TiO ₂					2	
ZnO					3	
CeO						
B ₂ O ₃		2~7		<0.01		0~4
ZrO ₂						12~21
SO ₃			0.7			
特 徴	一 般 的 電気絶縁性	耐酸性	グラスウール の 一 組 成	高引張り強度	高弾性率	耐アルカリ性

メットに広く使用されている。特に最近、防弾積層板としての用途が注目され、攻撃用ヘリコプターの機体下面、タンクの砲塔、兵員輸送車のボディ、パトロールボートの船体、護衛艦の甲板などに防衛産業での応用が進んでいる^{1),2)}。

3.2 AR-glass

耐アルカリ性をもつガラス組成の、このグラスファイバーは、繊維強化無機複合材料としての GRC (硝子繊維強化セメント) の基材として使用される。「AR-glass」は ZrO₂ を 20% 前後含有し、「E-glass」では急激に侵蝕されてしまう、セメントモルタルの高いアルカリ性 (Ph 13 以上の) にも耐える性能を有している。

重厚長大な従来の主要資材から、機能的な新しい材料に視点を向け始めた、最近の建設・建築業界の新素材開発志向は、無機複合材料である GRC に注目し始めている。高強度・不燃でしかも自由な造形性を活かし、建築家の創造性を活かすユニークなデザインが可能な GRC は、新しい都市景観を産み出すモダンな建築に採用されている。しかも、従来のコンクリート製品に比べて軽量化でき、トータルに建築コストを低減できることからビルのカーテンウォールやデザイン天井など建築物の内外

装をはじめ、道路側壁、防音壁、下水道管、マンホール蓋などの土木部材、消波板、浮き桟橋などの海洋関連部材、および営農施設、酪農施設、プランターなどの農業施設への利用も増加しつつある^{3),4)}。

3.3 D-glass

情報化時代、エレクトロニクス産業を支えるプリントサーキットボードには、「E-glass/エポキシ積層板」が、最も信頼性のある材料として使用されている。しかし、プリント基板の高性能化は、誘電率のさらに低い材料を要求している。「E-glass」の誘電率は 5.3~6.3 であるが、「D-glass」のそれは 3.8~4.2 と、大幅に向上しており、「D-glass/ポリイミド積層」は、誘電率 4.4~4.8 の「T-glass」とともに、次世代のスーパーコンピュータのための基板として期待されている。

3.4 高純度シリカファイバー

高温熔融による従来の硝子繊維紡糸法と異なり、原料として金属アルコキシドを用いるゾルゲル法は、ガラス製造の全く新しい技術である。

ゾルゲル法とは、

表 2 T-ガラスの物性

特 性	T-ガラス	E-ガラス
物理的性質 (常温)		
比 重	2.49	2.54
硬 度 (モース)	6.5	6.5
引張り強度 (22°C) (kgf/mm ²)	475	350
(370°C) (kgf/mm ²)	383	267
(540°C) (kgf/mm ²)	246	176
引張り弾性率 (kgf/mm ²)	8,600	7,400
最大伸び率 (%)	5.5	4.8
熱的性質		
比 熱	0.175	0.197
熱伝導率 (kcal/mh°C)	0.9	0.89
熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C)	2.8	5.0
軟化点 (°C)	975	840
電氣的性質		
誘導率 (1 Mc)	4.52	5.80
(10 ² Mc)	5.20	6.13
誘電正接 (1 Mc) (10 ³)	2.6	1.1
(10 ² Mc) (10 ³)	6.8	3.8
体積抵抗 (ohm-cm)	10 ¹⁵	10 ¹⁵
光学的性質		
屈折率	1.525	1.549

R: アルキル基

に示される、室温での加水分解、縮・重合反応によりゾルからゲルに変化せしめ、これを紡糸して、短時間熱処理することにより、グラスファイバーを得る先端的な製造方法である。この方法によれば、後述の「オキシナイトライドガラス」や「高純度シリカガラス」のほか、チタニア・ジルコニア・アルミナ系ガラスなどの高融点のガラスを低温で合成できる。

実用化されているのは、「高純度シリカグラスファイバー」で、これは「D-glass」にまさる低誘電率と1,650°Cの高耐熱性を持つ。高性能プリント配線基板宇宙開発関連部品に応用される⁵⁾。

3.5 オキシナイトライドグラスファイバー

光ファイバーなど、ニューガラス (新しい発想からの組成・性能を持つガラス) が新素材として展開を始めている。オキシナイトライドグラスファイバーは前述のゾルゲル法とともにニューガラス開発テーマの一つであ

表 3 T-ガラス—方向 FRP の物性

特 性	T-ガラス	E-ガラス
比 重	2.0	2.0
ガラス含有率 (重量%)	75	75
引張り強度 (kgf/mm ²)	188	145
引張り弾性率 (kgf/mm ²)	5,350	4,600
曲げ強度 (kgf/mm ²)	160	122
曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	4,800	4,000
せん断強さ (kgf/mm ²)	35	35

(使用樹脂エポキシ)

る。ソーダーライム系ガラスに窒素を取り入れ、Si との結合によってガラスの網目構造を強化し、飛躍的に弾性率と強度を向上させ、また耐水性や耐酸性・耐アルカリ性などの化学的性質、耐熱性が向上する。窒素を最大 16.8 at% まで導入すると、弾性率は約 35% 増加するという報告がある。まだ製造実験段階にしか過ぎないが

弾性率 19,000 kgf/mm²

引張り強度 500 kgf/mm²

を発現するこのグラスファイバーは、電気絶縁性や耐熱性など従来のグラスファイバーの優れた化学的・電氣的性能を持ちながら、PAN 系カーボン繊維に匹敵する強度特性を持つ繊維基材として、先端複合材料の世界に大きなインパクトを与える可能性を秘めている⁶⁾。

4. 繊維径から

従来から生産されているグラスファイバーの繊維径は、5~25 μm の範囲であった。グラスファイバー繊維径が細くなればなるほど、引張り、屈曲強さが増加することが知られている。紡糸技術の進歩、各工程の精密なコントロールによって、超細繊維の製造が可能になった。

4.1 B (3 μ) ファイバー

低伸び率、耐熱性、耐低温性、耐紫外線性など建築用膜材の基材としての、厳しい規格をクリアする性能を持つ、この極細のグラスファイバーは、テフロンをコーティングした高強度・不燃膜材の基材に使用される。建築分野で大型膜構造屋根材として、後楽園ドーム「ビッグエッグ」をはじめ、無柱の大空間を必要とする大規模イベントホール、スポーツ施設、プールなどに続々と採用されつつある。

基材のグラスファイバー織物の製造には、5 m 幅という大型織機が使用されている⁷⁾。

表 4 断面形状による補強効果の影響 (PBT)

Mechanical properties	Unit	Elongation ratio of cross-section		
		1.0	1.5	2.0
Tensile strength	kgf/cm ²	1,490	1,610	1,630
Flexural strength	kgf/cm ²	2,440	2,500	2,540
Impact strength	kgf·cm/cm ²	8.6	12.1	12.7
Minimum injection pressure*	kgf/cm ²	52	44	41

Glass fiber content—50%

* Graduation of the pressure gauge

5. 断面形状から

グラスファイバーは、その熔融時の高い表面張力によって、その断面は通常真円となる。しかし、複合材料基材としての新しい機能を引き出すために、特殊な紡糸方法による異形断面や中空断面のグラスファイバーが検討されている。

5.1 異形断面グラスファイバー

蕨型の断面をもつこのグラスファイバーは、通常の円形のグラスファイバーよりも樹脂への充填率を高めることができる。特に熱可塑性樹脂に対し限界充填率を高めることにより、強度の向上に優れた効果を発揮する。また断面が蕨型のため、繊維のオリエンテーションがコントロールされ、成形品衝撃強度が円形断面のものより大幅に向上する⁸⁾。

5.2 ホローファイバー

中空断面のグラスファイバーはすでに十数年前から文献に見られる。基材の見かけの比重を小さくすることにより、軽量の GFRP を得ることのできるこのグラスファイバーの製造技術に関する特許の出願も多い。しかし、コストのきめてとなる量産の可能な需要をつかめぬまま実用化の時期を窺っているのが現状である。

引き抜き材や FW による、軽量一方向強化 FRP 材の基材として潜在的なポテンシャルを有するコンセプトである。

6. 界面処理から

複合材料基材としてのグラスファイバーは、多種多様のマトリックス、またそのグレードそれぞれの持つ特性、機械的強度、耐衝撃性、耐熱性、対煮沸性、化学特性や電気特性などを向上し、それぞれの成形法、成形機械と

図 1 断面の縦・横比

図 2 衝撃強さへのグラスコンテンツの影響(PBT)

成形条件に対応し、さらに成形品表面性の向上など、厳しい条件をクリアしなければならない。

それらの要求にマッチするための界面処理の開発が、グラスファイバーにとっての最大のテーマである。特に次から次へと新しく登場する新種・新グレードの樹脂に対しての対応は目まぐるしいばかりである。最新のテーマは、スーパーエンジニアリングプラスティックスや第二世代フェノール樹脂向けの処理の開発と、導電性グラスファイバーのためのメタルコーティングや、超耐熱性

表 5 日東紡 TEXXES hybrid fabrics の種類

Style	Yarn-type	Weave	Count (/inch)	Weight (g/m ²)
CWC1060A	Carbon/PEEK	Plain	10×10	286
CWC1060B	Carbon/PEEK	5 HS	12.5×12.5	358
CWT1555A	T-glass/PEI	Plain	20×18	388
CWT1555B	T-glass/PEI	5 HS	20×20	408

図 3 引張り強さへのグラスコンテントの影響 (PBT)

を付与するためのセラミックコーティングなどである。

6.1 耐高温処理剤

PEEK や PEI, PIM などのスーパーエンブラは 300℃ 以上という高い成形温度を必要とし、これに耐えるグラスファイバーの表面処理剤が必要となった。

特に高強度・高弾性率グラスファイバー・日東紡「T-glass」は、これらスーパーエンブラとの組み合わせによる先端複合材料としての用途が多く、最適な耐熱表面処理の開発を進めている。

米国 OCF 社は、「S-glass」に、PEEK 用として「HTS」なる耐熱表面処理のグレードを上市している。

6.2 「メタライズドグラスファイバー」

電波障害防止は、エレクトロニクス機器のハウジングや建築設備にますます必要となってきた。本来電気絶縁性を持つグラスファイバーを導電性複合材料の基材として使うために、ニッケルやアルミをコートした「メタライズドファイバー」が開発されている。

アルミコート・グラスファイバーマットは、衛星放送受信用パラボラアンテナの電波反射材として利用され、

ニッケルめっき・グラスファイバーチョップドストランドは導電性 BMC として、エレクトロニクス機器ハウジングに利用される。

7. 基材形態から

グラスファイバーの基材形態は、ロービングかチョップドストランド、マット、クロスまで、成形法に応じて多種多様な商品体系をもっている。そして基礎的な複合材料 (GFRP) と先端複合材料との懸け橋としての「ハイブリッド基材」や、「コ・ウーブクロス」など新しい発想での先端技術への挑戦も始まっている。

7.1 ハイブリッド基材

CF の高強度にグラスファイバーの耐衝撃性を加えコスト的にも有利となるハイブリッドは今後の複合材料産業の一つの方向として発展が期待される。

特に航空機・宇宙産業に向けて各種のハイブリッド繊維が開発され、また船舶用にも利用されている。

一般 FRP 向けとしては、日東紡の「ハイブリッドラミ」(一方向の CF とグラスファイバーをチョップドマットに積層した基材) が強度の向上と寸法安定性のために大型成形品や FRP 型に使われ好評である⁹⁾。

7.2 「コ・ミングル」「コ・ウーブクロス」

PEEK・PEI・PPS などのスーパーエンブラを熔融紡糸したフィラメントを、グラスファイバーのフィラメントと均質に混ぜ合わせることを「コ・ミングル」といい、それぞれを交織したものを「コ・ウーブクロス」という。いずれもそのまま成形材料としてプレス成形することにより、均一な配向・分散の先端熱可塑性複合材料が得られる。マトリックスを繊維にして成形をコントロールするこの技術は、PBT・POM・PA などにも応用できる FRTP の新しい傾向である。

日東紡の「Texxes」は CF/PEEK, T-Glass/PEI などの「コ・ウーブクロス」である¹⁰⁾。

表 6 CWC1060A, CWT1555A 成形物の特性値

	CWC1060A	CWT1555A
引張り強さ (kgf/mm ²)	65	55
引張り弾性率 (kgf/mm ²)	6,500	2,900
曲げ強さ (kgf/mm ²)	95	60
曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	6,200	2,500
熱変形温度 (°C)	>300	220
比 重	1.59	1.94
Vol.%fiber	60	55

8. お わ り に

90年代、複合材料は21世紀へ向けてその発展はさらにスピードを増しつつある。グラスファイバーはその主役としての地位を固めつつ、あらゆるマトリクスに対応して、すべての成形方法に最適な基材を提供できるよう、改良が続けられている。それとともに、さらに新しい発想のもと、先端産業のニーズに応える開発を進めているのである。

参 考 文 献

- 1) 上田市三：強化プラスチック協会誌, 32, 6 (1986), 280-286.
- 2) 宮入裕夫：FRP CONEX '89, No. 39 (1989. 10).
- 3) 「日東紡耐アルカリグラスファイバー・N-VARG」カタログ.
- 4) 上田市三：ハイブリッド繊維強化複合材料, CMC, 東京 (1987).
- 5) ㈱ニューガラスフォーラム：ニューガラスの製造及び利用に関する調査研究 (1990).
- 6) ㈱ニューガラスフォーラム：オキシナイトライド高強度ガラス繊維, ニューガラス調査報告書 (第3報) (1990).
- 7) P.J. Ivenes: 33rd International SAMPE (1990).
- 8) 「日東紡グラスファイバー・ハイブリッド・ラミ」カタログ.
- 9) S.R. Clemans: *Compos. Mater.*, 6, March (1988), 32-35.
- 10) K. Shioura, S. Yamazaki & R. Yoshiyama: SPI. 45th Annual Conference (1990).