リグニンを原料とした炭素繊維並びに その紙およびパルプ工業への応用

日本化薬株式会社 木 村 真

Carbon Fiber Made from Lignin and Its Application for Paper and Pulp Industries

Makoto Kimura

Nippon Kayaku Co., Ltd.

1. 炭素繊維の分類

炭素繊維は有機ポリマーを不活性ガス内で炭化して作るが、その炭化温度により耐炎質（炭化温度 300～400℃）、炭素質（1000～1500℃）、黒鉛質（2000℃以上）に分けられる。また製品の強度または弾性率によって低弾性率品（low modulus）、高強度品（high strength）、高弾性率品（high modulus）に分類できる。原料の種類によって炭素繊維を分類するとレーヨン系、アクリロニトリル系（PAN 系）が米、英において製造されているが、わが国ではレーヨン系はなく PAN 系リグニンポバール系、ピッチ系が製造されている。PAN 系は大阪工業試験所の特許を用いて日本カーボンKK、東海電極KKが製造し、リグニンポバール系は日本化薬KKが、ピッチ系は呉羽化学工業KKがそれぞれ独自の製造を行っている。

2. リグニンポバール系炭素繊維

2.1 炭素繊維原料として具備すべき条件

(1) 炭化過程において分解しあるいは溶融して炭塊化しないこと

炭素繊維を製造する上で最も困るのは処理繊維量が多くなると内部で発熱し蓄熱によって分解を起したり、溶融したりして強度が低下し炭塊化しやすいことである。従ってこれを防止するために、レーヨンの場合には昇温速度を非常におそくしており¹⁾、ピッチ系の場合には空気を吹込んで不融化処理を施すことによりカバーしている²⁾が、原繊維が本来溶融しないか、あるいは溶融温度が高くその温度以下での各種の処理によって容易に溶融しない precursor(前駆体)になし得ることが必要である。この見地からリグニンポバール系 precursor を見ると、リグニンは図1にみられるように多量の $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OH}$ および $-\text{CHO}$ 基を含んでおり、またポバールも熱分解によって多量の $-\text{CHO}$ 基を作る。これらの基を含む芳香族化合物の熱分解初期温度を調べると、表1のように $-\text{CHO}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 基を含むものは熱分解度が低い。またこれらの基を2個以上有する混合物の熱分解生成物を見ると表2のよ

図1 リグニンの構造式

表1 各種芳香族化合物の熱分解温度

物質	分解初期温度	主な生成物
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	<200℃	C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	360	HCHO , CH_3OH , H_2O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	440	NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	500	CH_3OH , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	540	C_6H_6
C_6H_6	540	C_6H_6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	550	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	550	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	>600	

カニカルシールにくらべて軟質のパッキンは漏洩量が多いこと、取替え回数が多くかかること、寿命が短いこと、軸やスリーブを傷つけることなどの理由でイニシャルコストが高いこと、取付が面倒で機械停止時間が長いことなどの欠点があるにも拘らずメカシールが次第に使用されるに至った。ところが炭素繊維パッキンは従来のアスベストパッキンやテフロンパッキンにくらべて次の長所がある。

- (1) 自己潤滑性がありグリスや油を使わなくても軸が摩耗しない
- (2) 熱膨張係数が低く軸の焼付を起さない
- (3) 熱伝導率が大きく熱を急速に外部に放散させる
- (4) 化学薬品に耐食性がありかつ耐熱性も大きい
- (5) 耐摩耗性がよい上に20~30%のテフロンを含浸してあるので一層耐摩耗性がよい

使用箇所は有機溶剤、腐食液体（強酸化剤例えば高温のクロム酸塩、発煙硫酸、濃硝酸には反応する）を対象とした薬液高速回転ポンプ、低摩擦を要求するコントロールバルブ、汚染を嫌う流体や高温蒸気用バルブ、有機溶剤や耐食性液体のプランジャーポンプなどに用いると有効である。例えばパルプの黒液など強ア

表3 黒液に用いた炭素繊維パッキン*の寿命

機 器	圧 力 (kg/cm^2)	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	周 速 (m/sec)	従来のパッキンの種類と寿命	炭素繊維パッキンの寿命
回 転 ポンプ	9	180	6.0	テフロン含浸石綿 2週間	4ヵ月以上
"	2.6	80	9.2	" 2週間	3ヵ月以上

* 日本化薬製カヤカーボンパッキン

図2 荷 重 と 摩 耗 量

ルカリ液のパッキンとしては表3のように極めて有効である。

4.2 軸 受

パッキンの項で記述したように炭素繊維は耐摩耗性にすぐれているのでこれに樹脂を含浸して成形した軸受やピストンリングも耐摩耗性がすぐれている。その外に自己潤滑性があるので油やグリスが不要であること、熱膨張が少なく、熱伝導性がよいなどの利点は従来にないすぐれた軸受材料として使用されている。

図3 ナイロンに炭素繊維を入れた時の摩擦係数

一例として樹脂にポリエチレン、ジュラコン、ナイロン6、ポリカーボネートを使用し炭素繊維を5~30%ペレットにして射出成形(ナイロン6のみ粉末のまま)した⁽⁴⁾。荷重は0.5~3 kg, 速度は0.5~1.2 m/sec,

走行距離は 12.3~24.6 km (走行時間 5.7 時間) 相手材料は硬鋼(S55C)である。炭素繊維は日本化薬製黒鉛繊維を使用した。ジュラコンの場合の荷重と摩耗量の関係を図 2 に示す。炭素繊維含有量が増加すると、摩耗量は著しく減少する。摩擦係数も繊維含有量と共に

図 4 カーボン混入量と電気抵抗

図 5 繊維長と電気抵抗

減少する。ナイロンの場合の一例を図 3 に示す。

4.3 炭素繊維混抄紙

従来電導性紙状物質を作るために化学薬品をしみこませたり金属線を埋めたり、炭素粉末をパルプと混抄したりしていた。しかし柔軟性と物理的強度をもち、かつ均一な電気的性質をもつ安価な発熱板はなかった。殊に現在一般に用いられている炭素粒子を混入した紙は第 1 に $60\Omega/\text{cm}$ 以下の比抵抗をもつシートを製造するには図 4 のように炭素粉末を極端に多く混入しなければならぬこと、このように多く混入すると色が必然的に黒くなるし柔軟性がなくなり取扱って汚れを生じ、また有孔性も失われる。炭素繊維を混入した紙は以上のような欠点を除去することができる。炭素繊維を混抄するものとしてはパルプの外にアスベスト、ガラス繊維あるいはそれらの混合物があり、また炭素繊維単独でも抄紙可能である。各種の材料と炭素繊維との混抄紙の電気抵抗は炭素繊維の配合量、繊維長、密度などによって異なる。

パルプとの混抄の場合の配合量、繊維長と電気抵抗との関係を図 4 および図 5 に示す。この応用としては炭素繊維を 10~20% 混合抄紙したものは静電気除去材として、30~50% のものは発熱体として、90% 以上のものは樹脂を含浸させてコンポジットとして使用する。粉じんが混入した空気を管内に高速で通すとその表面に静電気を生じそのためにトラブルを起す。このような場合に除電体として導電紙を使用した例がある。発熱体として使用する場合には原紙の表面温度で最高 150°C 位までは異常はないが耐久性と安全性をみて常用 80°C 、 $0.1\text{watt}/\text{cm}^2$ 以下のヒーターに利用できる(表 4)

表 4 通電した時の混抄紙の表面温度

AC 電圧 (V)	パルプとの混抄			アスベストとの混抄		
	電 流 (mA)	電力密度 (watt/cm^2)	表面 温 度 $^\circ\text{C}$	電 流 (mA)	電力密度 (watt/cm^2)	表面 温 度 $^\circ\text{C}$
50	554	0.28	90.5	498	0.25	93
60	692	0.42	116	644	0.39	117
70	837	0.59	114	876	0.61	147
80	1010	0.81	$\times 167$	953	0.76	$\times 179$
90	1187	1.07	$\Delta 195$	985	0.89	$\Delta 209$

備考 1 試料の大きさ $100 \times 100 \text{ mm}$
 2 $\times$ 印の表面温度で黄変を初め Δ 印で一部こげを生じる。

5. 炭素繊維紙のコンポジットへの応用

パッキン、軸受、導電性紙は何れも低弾性率品の応用

で低弾性率品はこのように広い応用分野があるが高弾性率品は比強度、比弾性率が鉄やアルミニウムにくらべて大きいので各種の樹脂の補強材としてガラス繊維の代りに使用した炭素繊維補強樹脂 (Carbon Fiber Reinforced Plastic 略して CFRP) を構造材料とする研究がイギリス、アメリカを中心に行われている。イギリスのロールスロイスがエアバス RB211 のエンジンの羽根に CFRP を使用する計画を樹て研究した結果納期的に間に合わなくなって 71 年 2 月に倒産したが、その程度のことでない意欲は減退しないで、むしろ益々熱心に行われている。CFRP の場合は、ガラス繊維で不飽和ポリエステル樹脂を補強した一般の FRP (これを CFRP に対比区別させるために特に GFRP ということもある) の場合にくらべて価格よりも性格を重視するために樹脂は寸法安定性のあるエポキシ樹脂を、繊維は一方向に整列 (align) しやすいように、またフィラメントワインディングのできる長繊維を、加工法は湿式法よりもむしろ乾式法 (プリプレグ) を用いることが一般的である。しかし長繊維は現在価格が非常に高く特殊の用途を除いては採算的に引合わない。そこで短繊維 (chopped fiber) に樹脂を含浸して構造材料とする研究がイギリスを中心に行われているので紹介する⁽⁴⁾。短繊維を用いて性能のよいコンポジットを作るためには先ず繊維を 1 列に整列させたプリプレグマットを作らなければならない。このように整列させた繊維を用いたコンポジットは連続繊維コンポジットにくらべて強度で 75%、まげ弾性率で 90% 以上の性能を保持するという。繊維を整列させる方法はカーディングのような方法は繊維がもろいので用

いられないので製紙工業における技術を採用した湿式法を採用する。ごく僅かの部分が不整に並んでも強度に大きく左右する。イギリスの ERDE (Explosives Research and Development Establishment) で開発中の整列の方法は 0.01~10 mm の長さの繊維に適うされ次の 3 段階から成る。

- (a) 炭素繊維を整列する過程で相互作用を起さない液に分散させること
- (b) 繊維が分散している液を引のばして繊維を整列させること、速度をかえて液の動きの方向に繊維を倒して整列した繊維のシートを容器内に残す
- (c) 繊維の整列を妨げないで液を取除くこと、これはろ過により液を急激に取除くか、熱処理のような方法で繊維を固化化する

(a)および(b)のためには液はできるだけ粘度の高いことを必要とし(c)のためには薄い液がよい。この条件を満たすためにはグリセリンが最もよい。ERDE のろ

図7 整列方法の原理を示す整列頭と濾過槽

図6 ERDE の 繊維 整 列 法

過方法は図6のように気泡を含まないで均一に繊維を分散させるために、できるだけ液を攪拌しない特別な攪拌器をつける。容器は図7のようにろ過床の上の孔に直角に平板を移動する。移動速度は分散の押出速度よりも速くする。これは整列した繊維が配位して表面にできるために必要である。この操作をくりかえすことにより希望の厚さ(普通0.025~1.5mm)にすることができ。

この方法を用いて十字状や放射状に整列したシートを作ることもできる。部分的に硬化しないように最終段階で赤外線ヒーターで加熱する。

コンポジットを作る要領は長繊維の場合と同様で樹脂は熱硬化性樹脂でも熱可塑性樹脂でも使用できる。成形圧力は空隙のないコンポジットを作るためには大きい方がよいが、余り大きくすると加圧により繊維が粉碎されるので連続繊維よりも若干高くすると繊維含量は30~65(重量)%となる。コンポジットの性能は繊維の性能の良否により表5ようになる。軸方向と軸に直角方向の弾性率の比はよく整列した繊維の場合は20:1であるが整列が悪いと10:1になる。

表5 整列の良否によるコンポジットの性能の比較

整列の良否	繊維含有量(V%)	密度(g/cc)	軸方向モジュラス($\times 10^6$ psi)	軸に直角方向モジュラス($\times 10^6$ psi)	軸方向極限強度($\times 10^3$ psi)	軸に直角方向極限強度($\times 10^3$ psi)
良	42.0	1.40	12.4	0.65	100.0	3.1
否	39.0	1.44	9.0	0.93	92.0	10.5

文 献

- (1) 例えば日本特許 39—7265
- (2) 日本特許 45—28013
- (3) 例えば
福岡義彦: 工業材料 16, 73 (1968)
木村 真: 日化協月報 22, 419 (1969)
- (4) 片山祐三, 藤河重雄, 細野 茂: 第14回材料研究連合会講演会 (45年9月)
- (5) G. E. G. Bagg, M. E.N. Evans & A. W. H. Pryde: Composites. 1, 2 (1969) p. 97
(原稿受付 昭46.6.2)

国内雑誌掲載文献一覧

製紙工業 昭和46年8月号

小泉信義 紙パルプ産業排水とその処理(4) (p. 7~10 図1, 表1, 文7)

福富文吾 海水塩分と繊維叩解の今後 (p. 11~17, 図6, 表15)

上野 敬 填料の歩留について(1) (p. 18~20, 図0, 表2)

編集部 動き出した南方造林 (p. 21~22)

紙パルプ技術タイムス 昭和46年9月号

藤井昌司 最近のソーテングカッターについて(1) (p. 1~9, 図25, 表0)

花谷守正 チップ専用船の構造と経済性(4) (p. 10~15, 図12, 表0)

山中保雄, 谷山憲治 合成カンバスのガイド操作について (p. 16~19, 図11, 表1, 文3)

北嶋義郎 抄紙用フェルトの特性(5) (p. 37~43, 図21, 表1)

本間忠一 実務からみたプロセス・コンピュータの上手な活用法(5) (p. 20~29, 図24, 表2, 文3)

長谷川 久 現場のための実戦的データーシート(5) (p. 30~35, 図43, 表0)

石井 治 ウエッジベルトとウエッジプーリー (p. 44~51, 図8, 表14, 文4)

武田薬品工業 スライムコントロール剤「スラモニP」 (p. 52~54, 図0, 表12)