



技術解説

炭素繊維

持田 勲 光来要三

1. 炭素(黒鉛)の構造と炭素繊維

炭素(C)は SP^1 , SP^2 , SP^3 混成軌道による結合が可能で、それぞれカルビン、黒鉛、ダイヤモンドと呼ばれる炭素体を形成する。それらのうち炭素繊維を形成する炭素は図1に示す黒鉛を基本とした構造を有する材料で、最も広く利用されている。この種の炭素では、 SP^2 混成軌道を有する炭素が網目平面を形成し、ABABという規則性をもってC軸方向に積層している。 σ 結合と π 結合により連結された炭素原子間の二重結合は極めて強く、高強度を発現する一方、網目平面間のファン・デア・ワールス力は弱く、面間距離は広く、しかも原子番号が12と小さいことから、比重は2.3と小さい。炭

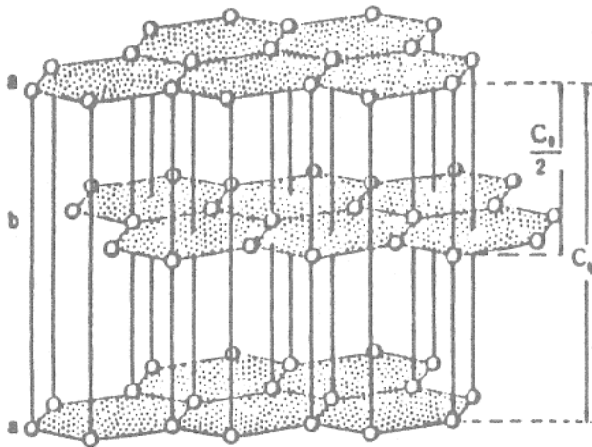


図1 黒鉛の構造

素網目平面を一軸方向に高度に配向させ、結晶化を進めれば軸方向に極めて高強度と同時に高弾性率が発現でき、軽量の繊維が製造できるこ

*持田勲 (Isao MOCHIDA), 九州大学, 機能物質科学研究所 教授, 工学博士, 応用化学

**光来要三 (Yozo KORAI), 九州大学, 機能物質科学研究所 助手, 工学博士, 応用化学

とは容易に理解できる。こうした構造が達成されれば、炭素網目面内では、 π 電子により高い金属的導電性(比抵抗: $10^{-3}\Omega\text{ cm}$ 程度)を示す。さらに網目面内の結合が強いため、融点が4000 K以上と極めて高い。

はじめて炭素繊維を製造し、上述のような黒鉛の性質を利用して白熱電球の灯を燈したのは発明王エジソンである。エジソンは竹セルロースを蒸焼きにして炭素繊維を製造した。第二次世界大戦後、航空機の軽量化を進める材料として、イギリス、アメリカ合衆国において炭素繊維の製造開発研究が進められたが、いずれも原料は人工セルロースであった。炭素網目面の性質を生かした高強度・高弾性率の高性能炭素繊維製造法はポリアクリロニトリル(PAN)を原料として確立された。現在、PAN系炭素繊維は東レをはじめ我国の多数の合成繊維会社によって企業化され、スペースシャトルやエアバス等の宇宙船、航空機の素材として賞用されているのみならず、我々の手近でも高級スポーツ、レジャー用の素材としてポピュラーとなった。

一方、ポリアクリロニトリルからの炭素繊維製造法がほぼ確立した1965年に、大谷はピッチ類からも低強度ながら炭素繊維が製造できることを見出し^{1),2)}、ついで1971年には、メソフェーズ(液晶)ピッチからの高性能炭素繊維製造法を発明した^{3),4)}。前者の低強度(汎用)炭素繊維は既に工業化されている。一方、高性能ピッチ系炭素繊維は、ユニオンカーバイド(現在アマコ, USA)によって極めて少量の生産ではあるが工業化され、宇宙、航空機等の特殊な材料の素材として使用されている。

炭素繊維の優れた機能は新素材と呼ぶにふさわしく、多量かつ安価に供給されれば鉄を補完する新材料として、21世紀の中心材料のひ

表1 主な市販炭素繊維の物性

メーカー	原料	グレード	密度 (g/cm ³)	強度 (GPa)	弾性率 (GPa)	伸度 (%)
東レ	PAN.	T300	1.76	3.53	230	1.5
		T400	1.80	4.51	250	1.8
		T800	1.80	5.59	294	1.9
		M30	1.72	3.92	294	1.3
		M50	1.91	2.35	490	0.4
ユニオン カーバイド	液晶ピッチ	P25	1.9	1.40	160	0.9
		P55	2.0	1.90	380	0.5
		P75	2.0	2.10	520	0.4
		P100	2.2	2.20	724	0.3
		P120	2.2	2.20	827	0.3
呉羽化学	等方性ピッチ	T101F	1.65	0.8	33	2.4
		T201F	1.57	0.7	33	2.1

とつとなることが期待されている。そこで現在、安価なピッチからの高性能炭素繊維製造技術の開発が我国の多数の会社で企画され進められている。現時点では製造コストがかなり高いため、自動車用部品などとして大量に使用できる状況には至っていないが、炭素繊維製造と利用の発展に、大きな期待がかけられている。

2. 炭素繊維の種類と用途

炭素繊維は、大きく分類して高強度・高弾性率を有する高性能炭素繊維（High Performance Carbon Fiber：HPCF）とそれより性能の劣る汎用炭素繊維（General Performance Carbon Fiber：GPCF）、賦活処理した活性炭素繊維（Active Carbon Fiber：ACF）とに大別される。表1に代表的な市販されている炭素繊維の主な物性を示した。

これら炭素繊維は、そのままの型で使用する場合と他の材料と複合して使用する場合とがある。前者には吸着材、一次あるいは二次電池の電極材、触媒、触媒担体、また人体に有害なため使用が禁止されつつあるアスベストの代替として、断熱材、プレーキ材、パッキング材としての使用がある。後者の例としては、プラスチック、金属、セラミック、セメントなどとの複合材料としての利用が入る。すでにPANを原料としたHPCFはCFRP（Carbon Fiber Rein-

forced Prastic）、CFRM（Carbon Fiber Reinforced Metal）あるいはCarbon-Carbon Compositとして、レジャー用品から航空、宇宙材料に至るまで広く利用され、特に宇宙船、スペースシャトルなどのエンジンノズルや翼など、大きな強度/重量比を要求され、かつ形状、寸法の高い安定性の要求される部位に多数賞用されている（図2）。またピッチを原料としたGPCFは、セメントとの複合化により高層建築物の高強度薄型壁材として実用化されている。いずれの利用も今後の発展が大いに期待できる。

3. 炭素繊維の製造法

炭素繊維の製造法は、大別すれば次の2法になろう。

- 1) 有機繊維を製造し、その形状を維持し炭化する方
- 2) 炭素体を繊維状に析出成長させる方法
 - 1) にはセルロース、PAN、カイノール、ピッチを原料とした炭素繊維が工業生産されている。
 - 2) は揮発性の炭化水素を高温、気相で分解し炭素を繊維状に析出成長させるCVD（Chemical Vapor Deposition）である。結晶性が高く、欠陥の少ない高性能の炭素繊維が製造できるが、生産性は極めて低い。

ここでは現在工業生産されているPANおよ

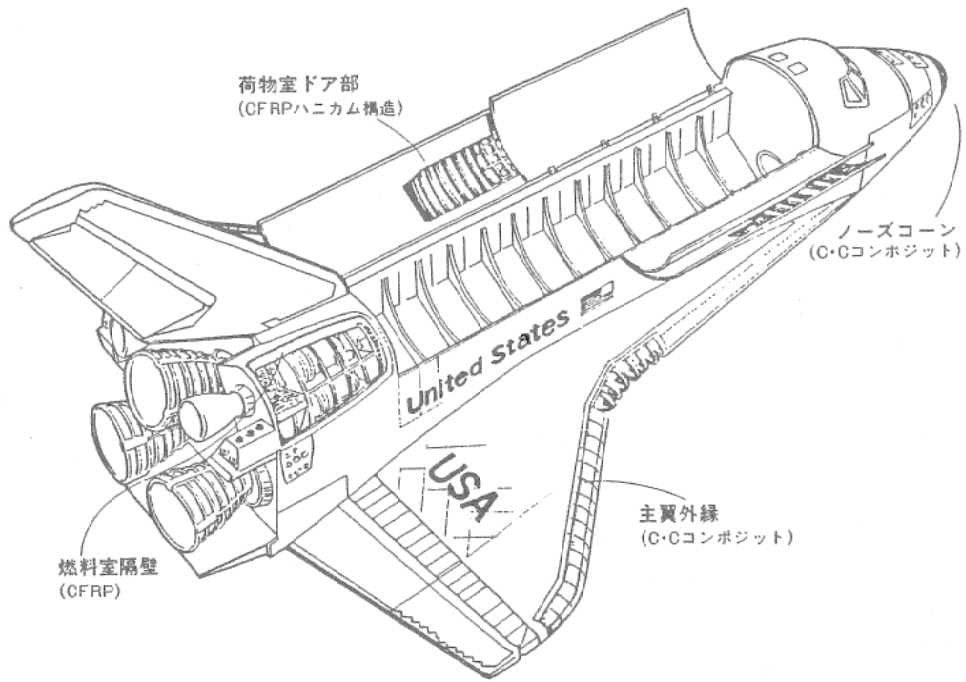


図2 スペースシャトルの炭素繊維使用状況

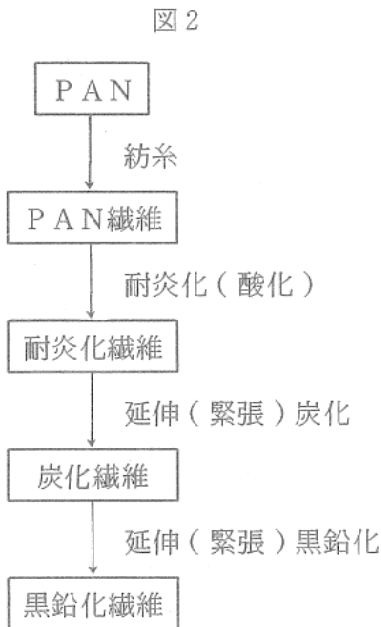


図3 PAN系 HPCF の製造工程

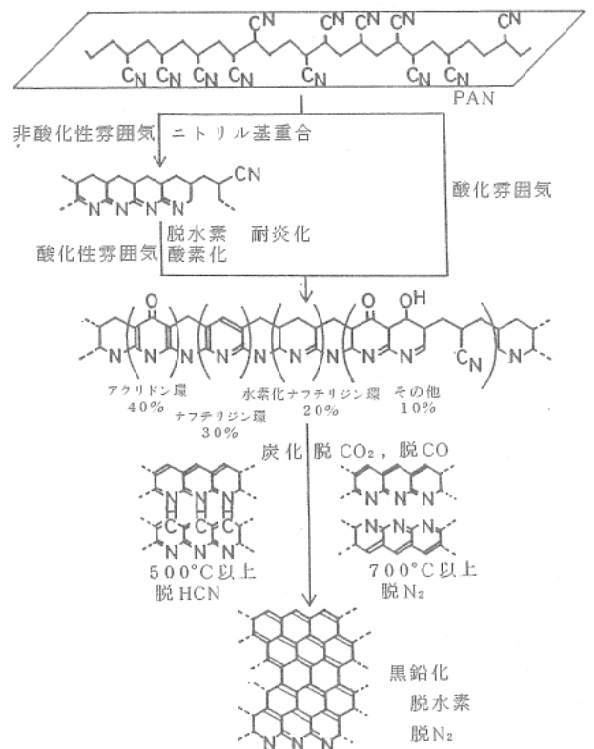


図4 PANの耐炎化、炭化、黒鉛化過程での化学構造変化

びピッチを原料とした各種炭素繊維製造法について紹介する。

3.1 PAN系炭素繊維

PAN系炭素繊維は図3に示した工程で炭化糸あるいは黒鉛化糸が製造されている。同工程でのPANの構造変化を図4に示した⁵⁾。PAN

は図4に示したように主鎖面に対してニトリル基がランダムに置換した(アタクティック構造)

鎖状高分子である。第一工程で PAN は紡糸されるが、ニトリル基 (-CN) の双極子相互作用が強いため、二次転移温度が高い。したがって、溶剤に溶解して凝固剤中に押し出す湿式あるいは紡糸後溶剤を気化させる乾式により紡糸される。溶剤、凝固剤あるいは紡糸法により繊維内での PAN 分子の配置あるいは融着状況（フィブリル構造）が異なる。このような構造は生成炭素繊維の性能に大きく影響する。

耐炎化（安定化あるいは酸化）工程では、空气中の酸素による加熱下での酸化脱水素反応により、ピリジンラダー分子を形成する。ピリジンラダーは極めて安定な構造で、その後の加熱で熔融することはない。酸化安定化を施さずに炭化すると、大きな発熱反応を伴う閉環脱水素反応、脱 HCN 反応がおり炭素繊維は得られない。この耐炎化により、高分子の芳香族性を高めることができたことが高性能炭素繊維の製造に成功したポイントである。

耐炎化により安定化された PAN 繊維は、さらに 1000℃ まで加熱され炭化繊維となる。この過程で、窒素、酸素、水素等の炭素以外の元素が主として HCN, NH₃, N₂, CO₂, H₂O の形で放出されて、SP²軌道からなる炭素縮合環の拡大が進み炭素体となる。さらに 2800℃ 以上に加熱されて黒鉛化繊維となる。炭化、黒鉛化により、短いピリジンラダーは分子間で接合し、炭素縮合環が延長する。同時に黒鉛類似の積層へと発達する。

HPCF 製造過程では炭化、黒鉛化の際の延伸により、繊維軸方向の結晶性ならびに配向性が増強され、強度が大幅に増大する。炭化時の延伸では、主鎖に対して互いに逆方向にある短いピリジンラダーも延伸によりアルキル鎖を中心に回転し、炭素縮合環の拡大も起こり得るとされている。また炭素網目面間の不整合も解消され、構造欠陥が大幅に減少することが強度向上に寄与する。

こうした PAN 系炭素繊維の製造で問題となる点は、繊維の収率の向上と、耐炎化時間の短縮、強度、弾性率の一層の向上、複合材の素材としての性能向上が挙げられる。これら問題は、いずれも耐炎化工程および炭化、黒鉛化、繊維

仕上げ工程における繊維界面化学に密接に関係している。

3. 2 ピッチ系炭素繊維

ピッチは熱可塑性と高い炭化収率を有しているので、熔融紡糸後、不融化し炭化すれば炭素繊維の製造が可能である。図 5 にピッチを原料とした炭素繊維製造法を示した。前述の PAN を原料した炭素繊維に比較して原料ピッチが極めて安価な点、炭素収率が高いことなどの長所を有しているので、いかに簡単な工程で、目的とする性能を有した炭素繊維を製造できるかが技術開発の目標となる。HPCF 製造のためには、炭素網目面が繊維軸方向に高度に配向可能な液晶ピッチが原料とされている。現在、我国ではピッチ系 HPCF が次世代材料になるとの見通しから、技術開発が極めて活発におこなわれている。そこで次章ではピッチ系 HPCF の製造法各過程について紹介する。

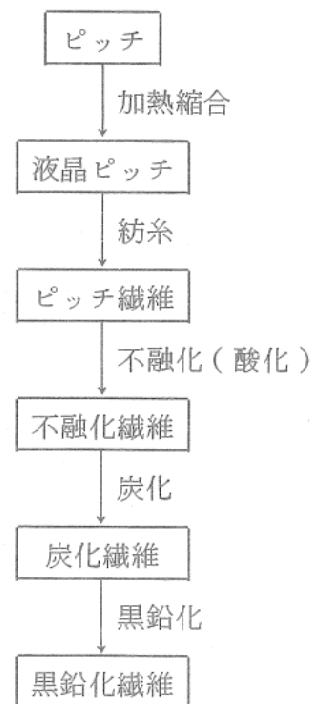


図5 ピッチ系 HPCF の製造工程

4. ピッチ系 HPCF

4. 1 液晶ピッチの製造と構造

代表的な紡糸用液晶ピッチの調製法を以下に示す。触媒を使用した選択的な液晶ピッチ構成

分子の合成も可能であるが、高分子化、高粘度化した液晶ピッチからの触媒の完全な除去はかなり困難である。現在のところ、熱分解、熱縮合を中心とした反応で液晶ピッチ調製が進められている。

図6にピッチを加熱し、液晶ピッチを経て固体のコークス、黒鉛へと移行する構造変化の模式図を示した。脂肪族炭化水素に富む縮合環の小さい原料ピッチは光学的に等方性である。加熱により脂肪族側鎖の一部は熱分解により系外にガス、タールとして放出されるが、一部は閉環、脱水素芳香族化する。同時に芳香族分子間の縮合も進行し炭素網目面は拡大する。網目面間の相互作用（ファン・ディア・パルス力）が熱的擾乱（あるいはマトリックス成分の溶解力）より大きくなると積層し、液体でありながら光学異方性（液晶）を示す。さらに炭素網目面が縮合し、巨大化すると液晶の液体的性質は失われ固体（コークス）となり、さらに高温で結晶化すると黒鉛となる。HPCF用ピッチ調製では、液晶相発現の後、固化するまでの過程で、液晶相を多く含み、しかも低粘度で紡糸性の良い液晶ピッチをいかに調製するかが鍵となる。

上述のように液晶ピッチ調製は、熱分解、熱縮合を中心とした反応であるため、原料の構造

ならびに構造分布制御と調製法を含めた反応条件選定が重要である。前者の原料に関しては、触媒等を利用した水素化、非脱水素的重合改質が可能である。著者らをはじめ多くの改質方法が提案されている^{6),7)}。後者の調製方法は、大きく分類するとユニオンカーバイト（UCC）法に代表される攪拌、高速不活性ガス流通下もしくは減圧下で加熱し、液晶形成を阻害する揮発分を除去しつつ、縮合反応によって形成される液晶を濃縮する方法⁸⁾とエクソン法に代表される加熱下で、一旦液晶成分をピッチ混合物中に調製し、液晶の最適成分を溶剤分別あるいは遠心分離により濃縮する方法⁹⁾とに分類できる。このようにいずれも、縮合反応と液晶の分離濃縮を組み合わせた方法で、低分子揮発性成分の除去と同時に液晶成分の過縮合を抑制し、不融な固体生成を抑制しながら、液晶を調製することに留意されている。

ピッチの重縮合反応によって生成する分子は、特定の方向に縮合環が発達したラダーポリマーのような軸比の大きな分子には成りにくく、ほぼランダムに大小の縮合環が形成された多核多環縮合芳香族を基本とした構造を有する。したがって、液晶ピッチはディスコティック液晶の一種である¹⁰⁾。著者らは液晶ピッチの

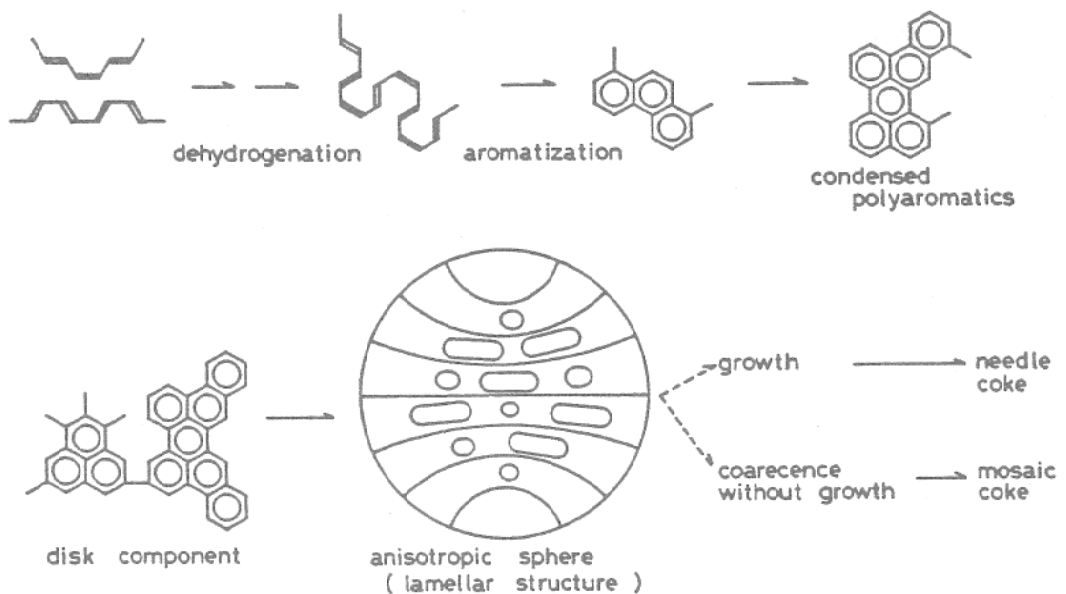


図6 ピッチの炭化過程での構造変化の模式図

モデルとして、芳香環数3~10、直径の比較的小さい6~15 Å程度の多環芳香環がフェニルフェニルあるいはメチレン鎖などで連結し、分子量400~4000程度の巨大分子を形成している縮合多核多環構造の混合、いわゆる“蜘蛛の巣状モデル”(Spider wedge model)を提案した^{11),12)}。ここで、さらに個々の構成分子がナフテン水素あるいは短鎖アルキル基を有する縮合環の発達した分子であること、比較的低分子量の分子は高分子量分子の積層間に配置して配向性を乱すことなく、全体として液晶の特性を分担していることを考慮したモデルを図7に示した¹³⁾。

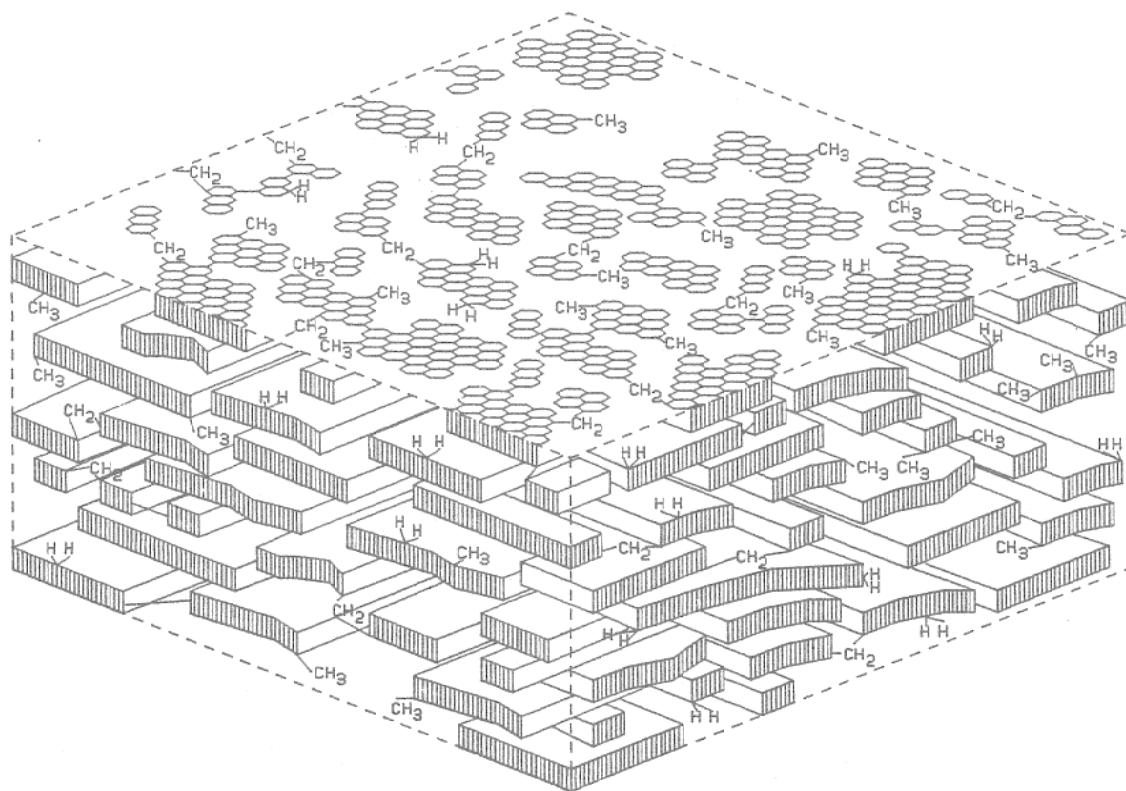


図7 液晶ピッチの構造モデル

液晶ピッチは多種の多核多環芳香族分子により構成され、それらが独立して、もしくは相互作用を通じて様々な物性を発現する。液晶ピッチを同一の振舞いをする分子群(成分)に分別し、単独あるいはそれらの混合物の熱挙動を調べれば、液晶ピッチ内での各成分の役割ならびに相互作用が明確にできる。著者らは図8に示

す3種の液晶ピッチの作業相図モデルを提案した¹³⁾。

第1は単一成分液晶ピッチ(Single fraction liquid crystal pitch)のモデルである。液晶ピッチでは単一分子よりなることは有り得ないが、個々の分子が液晶性を発現できる構造を有し、かつ同一温度で相変化をおこせば図8(a)のようになろう。単一成分であるので横軸は記載されていない。

第2は希釈液晶ピッチ(Diluted liquid crystal pitch)のモデルである。同ピッチは単独では液晶性を有しない等方性成分(A)と上述の単一成分液晶ピッチ(B)より成る。両者の混合により

種々の液晶含有率のピッチが調製できる。こうした系はナフタレン原料として製造したピッチをベンゼンにより可溶分(BS)と不溶分(BI)に分別し(BIが液晶性を示す)、両者を種々の割合で混合した場合に認められた¹³⁾。

第3は協同作用液晶ピッチ(co-operating liquid crystal pitch)のモデルである。同ピッ

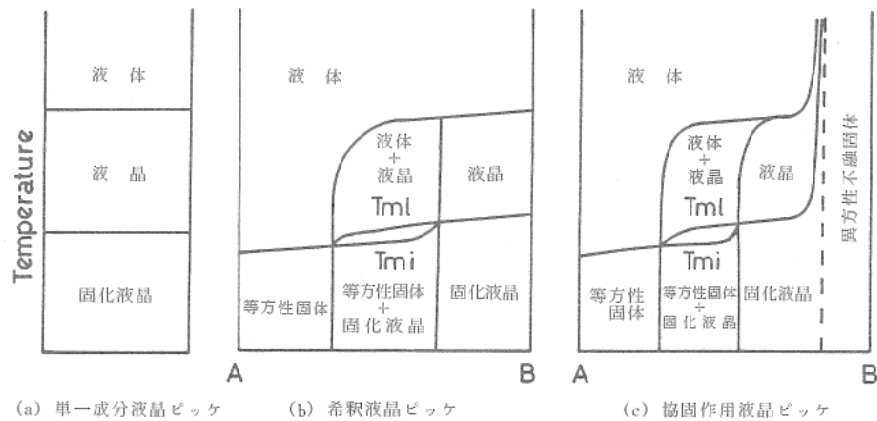


図8 液晶ピッチの作業相図モデル

- (a) 単一成分液晶ピッチ
- (b) 希釈液晶ピッチ
A: 等方性溶融成分,
B: 異方性溶融成分
- (c) 協同作用液晶ピッチ
A: 等方性溶融成分,
B: 異方性不融成分
Tml: 固化液晶軟化温度,
Tmi: 等方性固体軟化温度

チはいずれも液晶性を示さない成分よりなる。(A)は固体から液体となる成分、(B)は異方性を示すが固体のままの成分である。両者の相互作用により、はじめて液晶が生成する。現在製造されている高強度高弾性炭素繊維製造用の液晶ピッチは、THF可溶分およびピリジン不溶分を多いものでそれぞれ約30および50%近く含んでいることから協同作用液晶ピッチの例になる¹⁴⁾。

これらの相図モデルから明らかなように、液晶ピッチの物性は、原料の選択と調製条件のみならず、液晶ピッチの分別もしくは他の液晶ピッチとの混合によっても制御可能である。

4.2 液晶ピッチの紡糸

液晶ピッチ紡糸工程では、紡糸の安定性と繊維内の分子配向あるいは高分子高次構造が重要である。このためピッチの粘弾性挙動と並んでピッチとノズル壁面との界面での相互作用が重要となる。

紡糸安定性にはピッチの紡糸温度付近での粘弾性の温度依存性が小さく、ピッチ繊維強度の高いことが必要で、このためには分子構造あるいは分子量分布が適切であることが必要である

う。ノズル内面あるいは出口周辺へのピッチの沈着、汚れも紡糸安定性に強く影響する。

繊維内の分子配向は、①繊維軸方向への配向と②直径方向への配向の2種が問題となる。前者は繊維軸方向への炭素網目面のa軸の成長に関連して繊維物性に影響し、後者は炭素網目面のc軸の積層形式を規定する。これらの配向は炭化、黒鉛化時の結晶成長およびそれに基づく収縮、欠陥、亀裂形成さらに複合材マトリックスとの相互作用に関係する重要な構造因子となる。

Nazem は液晶ピッチは調製法や温度によって、Newtonian 挙動を示すピッチと non-Newtonian 挙動を示すピッチがあることを報告した^{15),16)}。Newtonian ピッチではノズル内面との相互作用は小さいため、ノズル内では繊維軸配向が十分達成できず、冷却時軟化点付近での巻き取りによる延伸により軸配向すると思われる。一方、non-Newtonian ピッチでは、ノズル界面でのせん断応力を緩和するため、多環芳香族分子は繊維軸方向に配向する。もちろん延伸による配向も可能である。

繊維の直径方向の配向は図9に示す構造が報

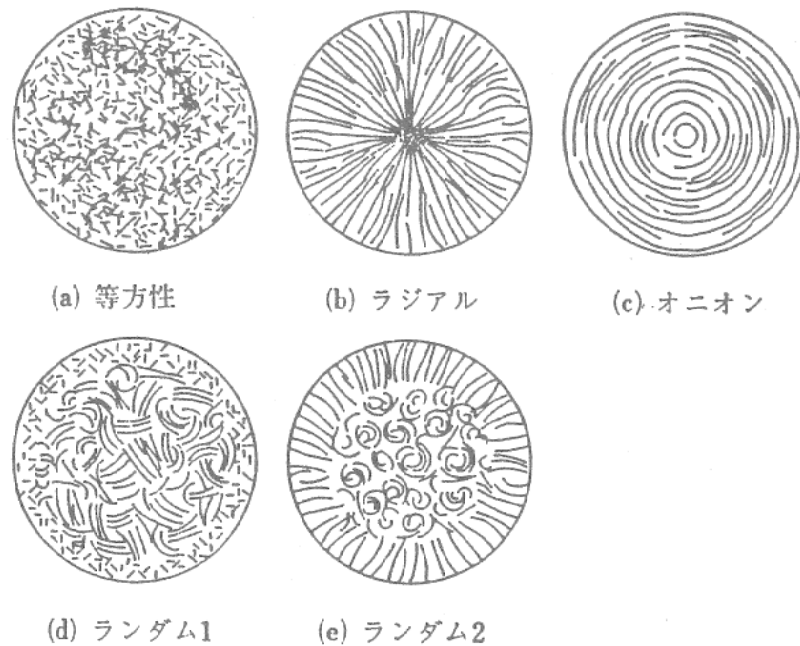


図9 ピッチ系炭素繊維断面の配向

告されている。このような構造は、紡糸ノズル内での壁面の影響と液晶ピッチ構成分子の分子間相互作用に基づく粘弾性挙動により決定されよう。壁面の影響はノズル形状（長さ/口径比： L/D ）として表示されることが多い。山田らは九工試法で調製した液晶ピッチからの炭素繊維の断面配向は、低紡糸温度（高粘度）ではラジアルが主で高紡糸温度（低粘度）となるとオニオン構造へと変化することを報告した¹⁷⁾。一方、ノズルの L/D にも強く影響され、 L/D が小さいとオニオンとなることが報告されている。定性的には温度が高く低粘度で、かつ L/D が小さいと、せん断力が小さいことから、紡糸ノズル壁の影響は小さく、延伸の効果が顕著となり、液晶分子はノズル壁面に平行、すなわちオニオン構造となる。逆に紡糸温度が低く粘度が高く、あるいは L/D が大きくなると、液晶分子は紡糸ノズル壁面上のせん断緩和のため、垂直に配列するようになり、生成繊維はラジアル構造となると考えられる。せん断力の影響する範囲や延伸時の再配向の仕方によっては、オニオン構造とラジアル構造が混在した構造、あるいはノズル壁の影響が繊維表面に限定された skin - core 構造となることもあり得る

¹⁸⁾。芳香環面が Brooks - Taylor 型の球晶の配向に類似した HPCF も認められている。

4. 3 ピッチブレンディング

著者らはナフタレンピッチ（塩化アルミニウムによりナフタレンを重縮合）を 380°C で15時間熱処理したメソフェーズピッチは熱処理後も完全な等方性であるが、同ピッチをベンゼンにより可溶分（BS）、不溶分（BI）に分割し、種々の割合で混合すると、混合ピッチの軟化温度ならびに液晶の含有量は、混合割合に応じて大きく変化することを報告した¹⁹⁾。ピッチ中の成分含有量を制御することにより、すなわちピッチブレンディングにより、新たな物性を有する液晶ピッチの調製が可能である。

上述の例は同一ロットピッチ内での成分制御であるが、他のピッチもしくはその一成分を添加することにより、液晶ピッチ全体の物性の制御も可能である。さらにピッチ以外の添加剤、たとえば高分子の添加による改質も可能である。液晶ピッチは前述のように、ディスク状の芳香族縮合環を基本とした分子形態を有する。このため、紡糸直後のピッチ繊維では、繊維軸方向の大きな分子間相互作用は期待できず、強度は極めて小さく、ピッチ系炭素繊維の製造コ

ストを押し上げている。著者らは耐熱性の高分子樹脂を液晶ピッチに混合、紡糸するとピッチ繊維の強度改善ができることを報告した¹⁹⁾。ピッチ繊維のみならず、生成炭素繊維の強度、弾性率とも向上できた。ピッチ繊維さらには生成炭素繊維の物性向上にはこうしたピッチプレンドッキングの技術開発が期待される。

4. 4 ピッチ系炭素繊維の不融化

ピッチ繊維の不融化は、繊維形状を維持できる軟化温度以下の低い温度で、酸化性ガス雰囲気（通常空気）中で進められる。現在のピッチ系炭素繊維製造の全工程中、最も効率が悪い改善の期待される工程である。不融化過程では液晶ピッチの液体的性質すなわち熱溶解性を取り除き繊維形状を維持させる。主に酸化剤による脱水素高分子化反応による熱溶解性の除去を目的としている。高分子化は同時にピッチ繊維強度を向上し、ハンドリングを容易にする。不融化だけの目的であれば、ファン・デア・ワールス力で凝集した液晶ピッチの分子間力を増大させ、軟化開始温度を上昇させることもできよう。

脱水素高分子化を目的とした不融化では酸化剤が液晶ピッチ内に残存しないのが理想的であるが、実際には不融化達成までにエーテル、水酸基、カルボニル基、カルボキシ基などの形で約10%の酸素が導入される。こうした含酸素基の内、熱分解し易いものは後続の炭化過程で主にCO₂として放出され、炭素収率の減少を招くし、3次元架橋エーテルは配向の秩序化を阻害し、黒鉛化性を損い生成炭素繊維の性能に影響する。

ピッチ繊維の不融化は気固反応で、構成分子が多岐にわたり酸化を受ける点（酸化活性点）も一様ではなく、一分子中に複数の酸化活性点が存在する。たとえば脱水素高分子化の不要な不融成分（図8(C)）も酸化されるので、不融化速度の解析は容易でない。また脱水素高分子化により多量化しても、依然溶解する成分もある。不融化に寄与しない含酸素基を形成する酸化も考慮しなければならない。液晶ピッチの微細構造と酸化反応性とを関連させた研究が不可欠である。

不融化工程の短縮には構成分子、特に溶解成分（図8に示したように液晶ピッチの熱溶解性は溶解成分に不融成分が融解した形で実現していると考えられる）の不融化反応性の向上によって達成できる。さらに溶解成分を抽出除去できる湿式紡糸法が考慮されれば酸化不融化時間の短縮、さらには省略も可能となる²⁰⁾。このような液晶ピッチは、高分子量であることが要求されよう。また紡糸温度付近で熱的には安定であるが、酸化性ガス中では容易に重合あるいは脱水素高分子化を促進するトリガーともいべき添加剤の添加、前述のピッチプレンドッキングも興味あるところである。この際、ピッチの液晶性、生成炭素繊維の性能を阻害しないことが要求される。炭素繊維用のPANは共重合により、耐炎化反応性を促進するトリガーが組み込まれている。

ところでピッチ繊維の不融化反応の動力学的理解も大切である。現在解明すべき点を挙げれば以下の4点になろう。これらは互いに関係していることに留意すべきであろう。

1) 繊維直径方向の不融化反応の進行程度
繊維は均一に酸化を受けるのかあるいは表面のみ不融化され skin - core 構造が形成されてもよいのか？

2) skin - core 構造繊維の炭化
不融化反応により skin - core 構造が形成された時、skin 部分、core 部分はそれぞれどのように炭化するのか？
その間の相互作用はあるのか？
こうした構造が生成繊維の性能にどのような影響を与えるのか？

3) 酸化不融化反応性と液晶ピッチ成分の構造

酸化剤の拡散律速にならない範囲で、不融化反応工程の促進に液晶ピッチ成分の反応性つまり化学構造が影響する。反応、拡散のいずれが律速となるのか？

不融化が脱水素反応のみによって進行するためには、ナフテン基の存在により、液晶ピッチが溶解性を保持することが必須である。換言すれば高反応性のナフテン水素によって熱溶解性が付与され、その除去（芳香族化）により不融化

を達成する高分子量ピッチが最も望ましいか？

4) 空気(酸素)酸化以外の不融化剤の利用
酸素以外の気相酸化剤, NO, SO₃, Cl₂, O₃も可能である。脱水素能が高く; 液晶ピッチ構成分子中に導入されず, 結晶性を損なわず, かつ低コストで廃ガス処理の容易な酸化剤架橋剤は有り得るか？

5. 炭素繊維の被覆による改質

加熱処理して製造された繊維は, 特に CFRP として使用される場合, そのまま使用されることはない。これは HPCF の表面は平滑な黒鉛基底面から構成されているため, 濡れ性が極めて低く, 複合材マトリックスとの接着性が悪く, 複合材としての両者の協同作用, 特にせん断力が向上しないためである。そこでマトリックスとの接着性を増強するため, 複合化に先立って化学的あるいは物理的な表面修飾あるいは表面被覆がおこなわれている。

表面修飾は, 主に酸化反応によりカルボキシル基, フェノール性水酸基, カルボニル基, エーテル基等を表面に生成し, マトリックスとの相互作用を高め, 濡れ性を向上させるとともに, 水素結合あるいは脱水反応等で生成するσ結合でマトリックスと強固に結合させる働きを有する。また酸化反応はエッチングとも呼べる表面に微細な凹凸を形成して, マトリックスとの噛み合わせを増大させる効果もある。

表面被覆には, 複合材マトリックスとの結合力を意図したものもあるが, 主に CVD による炭素繊維自体の物性の向上を目的としている。CVD の効率は高くはないが, 極めて結晶性の高い薄膜で繊維表面を被覆できるので導電性, 強度, 弾性率の向上が期待できる。Fitzer らは CH₃SiCl₃, TaCl₅, CH₄, SiHCl₃, TiCl₄ からそれぞれ SiC, Ta, C, Si, TiC および TiN の CVD を試み, いずれの薄膜も繊維表面上に生成したが, 強度および弾性率については, 表面欠陥の多い炭素繊維に対してのみ, メタンから炭素を析出した場合に改善されたことを報告している²⁰。しかし, 何れの反応温度も, 1000℃ 付近もしくはそれ以上で, しかも析出速度は極めて小さい。小島らはハロゲン化炭化水素を原

料とすると, 700℃ 付近でも結晶性の高い炭素が効率良く析出することを報告している²⁰。一方, 炭素繊維を CFRM あるいは CFRC に使用する場合には, 金属, セラミックスとの高温での反応を抑制するため, 多層の被覆がおこなわれている。炭素繊維の機械的物性を大きく向上でき, 同時に表面の化学的修飾の省略可能な CVD 技術が達成できれば, 炭素繊維の価格低減あるいは複合材としての用途はさらに広がると予想される。

6. おわりに

新素材炭素の代表である炭素繊維は, 21世紀に君臨する材料として, その将来性が大いに期待されている。製造コストの低減, 利用拡大には大きな可能性が秘められている。換言すれば, 研究すべき対象として未解決課題を依然多く抱えた魅力的な未完の材料である。今後の研究開発が期待されるところである。

引用文献

- 1) S. Otani, Carbon, 3, 31 (1965)
- 2) S. Otani, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 63, 249 (1981)
- 3) 大谷杉郎, 日化春期年会, No. 5248 (1971)
- 4) S. Otani, Bull. Chem. Soc. Japan, 5, 3715 (1972)
- 5) 森田健一, 炭素繊維産業, P. 47 (1984) 近代編集社
- 6) I. Mochida, Y. Sone and Y. Korai, Carbon, 23, 175 (1985)
- 7) I. Mochida, Y. Sone, Y. D. Park and Y. Korai, J. Materials Sci., 20, 3177 (1985)
- 8) S. Chwastiak, UK Patent Application GB 2005298 A (1979)
- 9) D. Riggs and R. J. Diefendorf, U. S. Patent 4208267 (1980) 10) J. D. Brooks, G. H. Taylor, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 4 (Ed. by P. L. Walker Jr.) p. 243 (1968) Marcell Dekker, INC.
- 11) I. Mochida, K. Maeda, K. Takeshita, Carbon, 15, 17 (1977)
- 12) I. Mochida, K. Maeda, K. Takeshita, Carbon, 16, 459 (1978)
- 13) 持田勲, 光来要三, 燃協誌, 64, 794 (1985)
- 14) Y. Korai, I. Mochida, Carbon, 23, 97 (1985)
- 15) F. F. Nazem, Fuel, 59, 851 (1980)
- 16) F. F. Nazem, Carbon, 20, 345 (1982)
- 17) 山田泰弘, 今村 健, 本田英昌, 坂本 剛: 公開特許, 昭59-53713 (1984)
- 18) T. Matsumoto: IUPAC, Pure and Applied Chemistry, International Symposium on Non - crys-

生産と技術

- talline Order in Polymers, Vol. 57, No. 11, p. 1553 (1985)
- 19) 持田勲, 戸島宏, 光来要三, 炭素材料学会第13回年会要旨集, P. 8 (1986)
- 20) 光来要三, 持田勲, 炭素材料学会第12回年会要旨集, P. 66 (1985)
- 21) L. Aggour, E. Fitzer, E. Igotowitz, M. Sahebkar, Carbon, 12, 358 (1974)
- 22) 大谷杉郎, 小島昭, 小浜裕司, 桜井智, 日化誌, 1979(4), 494 (1979)

