

炭素繊維複合材料の開発動向にみるわが国の現状

(八戸高専) 杉山 和夫

1. はじめに

航空機や自動車の構造材料がいまメタルからカーボンに変わりつつある。燃費改善を目的とした地球温暖化防止対策が大きな要因である。ここでいうカーボンとは炭素繊維とプラスチックを複合化させた炭素繊維強化プラスチックのことである。鉄よりも軽く、鉄よりも強い材料である。

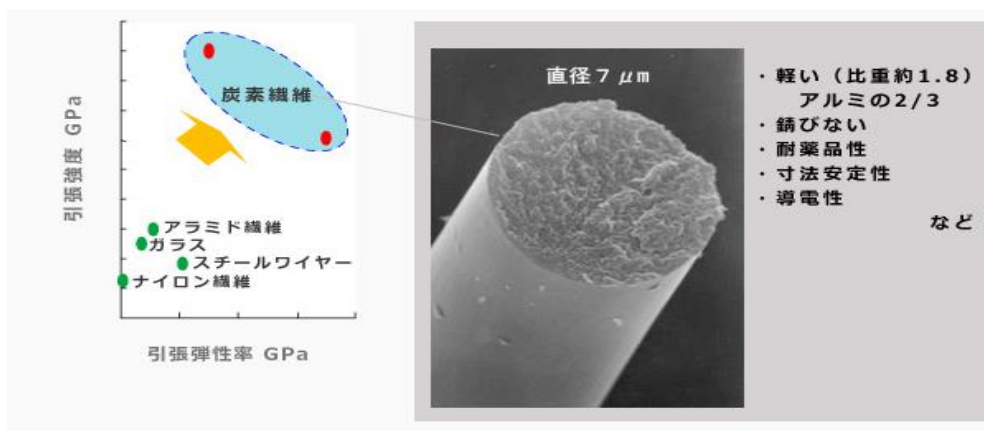
炭素繊維は、1971年に世界で初めて東レ社により商業生産された。生産量は年12トンであった。それからおよそ半世紀が過ぎ、いまや世界の需要は8万トンに達している。その7割を国内メーカー3社で供給している。わが国は炭素繊維の生産量において世界一の実績を誇っている。炭素繊維の生産技術はわが国にとって大切な技術である。

炭素繊維の用途の大部分はプラスチックを母材とした複合材への利用である。炭素繊維のもつすぐれた引っ張り強度や靱性はプラスチックと組み合わせることにより生み出される。ここで重要な技術は、炭素繊維とプラスチックの接着である。いかに強固に接着させるか、表面技術の見せどころである。このところがいま世界中の開発競争の的となっており、その現状について解説したい。

2. 炭素繊維の製造プロセス

炭素繊維とは、アクリル繊維（ポリアクリロニトリル；PAN）またはピッチを原料に、耐炎化、炭化して作られる繊維のことである。JIS規格による定義では、「有機繊維のプレカーサーを加熱炭化処理して得られる、質量比で90%以上が炭素で構成される繊維」とされている。比重は鉄の約1/4、比強度は鉄の10倍以上、比弾性率は鉄の7倍以上と軽くて高強度であることが一番の特長である（図1参照）。炭素繊維生産の大半（90%以上）はポリアクリロニトリル系が占めている。

図2にPAN系炭素繊維の製法を示す。わが国の繊維メーカーが炭素繊維の製造に成功した要因は均一な太さと長さをもつPAN繊維の製法技術を所有していたからである。炭化の工程は次のとおりである。絡み合わないよう工夫された数千本以上のPAN繊維が耐炎化炉（200℃～300℃）に導入される。続いて炭化炉（1000℃～2000℃）で熱処理をする。汎用グレードの炭素繊維はこの処理のあと表面処理・サイジング処理工程に移り、処理後製品となる。高級グレードの糸は炭化処理のあと黒鉛化炉（2000℃～3000℃）で高温加熱をする。炭素繊維の引っ張り強度が大きい要因は黒鉛化処理により2次元に発達した層状グラファイト構造をもつからである。



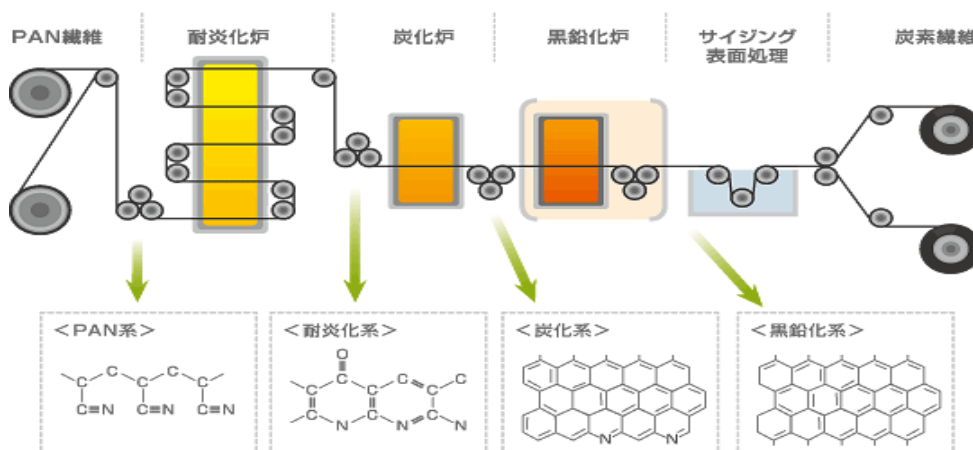


図2 炭素繊維の製造プロセス (JETI, 47, No.13(1999))

高温で処理された炭素繊維の表面は疎水性でかつ不活性であり、プラスチックなどと複合化しようと思ってもうまく密着しない。そのため炭化された繊維の表面の反応性を増加させるために、通常二種類の表面処理をする。一つは酸化処理であり、もう一つはサイジング処理とよばれる母材プラスチックと親和性をもたせるための薄膜状コーティング処理である。

3. 炭素繊維の表面処理

a) 酸化処理

炭素の表面を硝酸などの薬剤や電解酸化、オゾン、酸素プラズマなどにより処理すると種々の表面官能基が出現する。たとえば、カルボキシル基 (-COOH) や水酸基 (-OH)、カルボニル基 (-CO-) などの含酸素官能基である。これらの官能基は炭素表面を親水性にし、次の工程で行うサイジング処理の能力を高める。特にカルボキシル基の存在が重要であり、X線光電子分光法やベーム法とよばれるアルカリ溶液を用いた定量法により評価される。

b) サイジング処理

サイジングとは本来は紙や繊維のにじみを防止するために行う手立てのことであるが、炭素繊維の場合は糸の切断を防ぎ、繊維の摩擦性やプラスチックとの密着性を向上させるために行う処理をいう。

炭化後の炭素繊維それ自身は伸度が小さく脆いため摩擦などによって毛羽立ちやすくなり切れやすくなる。これを防ぐため各種サイズ剤を用いて炭素繊維表面をコートする。この処理により繊維の収束性や開繊性などの工程通過性も向上する。

サイズ剤を用いるもうひとつの理由がある。それは炭素繊維と母材プラスチックとの結合力を増加させるためのスペーサーの役目である。繊維やプラスチックの表面の形態や官能基と親和性をもつ薬剤が選定されている。熱硬化性プラスチックとしてはエポキシを用いるのが一般的である。したがって、サイズ剤としては母材プラスチックの構造と似たものがよく、ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂や各種変性エポキシ樹脂が主に用いられている。

4. プラスチックの表面改質

エポキシやナイロン、PET (ポリエチレンテレフタレート) などのプラスチックは極性を有するが、ポリエチレンやポリプロピレンは炭素と水素から成りたっており、極性がきわめて弱い。そのためこれらのプラスチックと炭素繊維とを複合化させる場合、プラスチック側も表面改質する必要がある。

プロピレンの表面改質法としては無水マレイン酸をプロピレン表面にグラフト重合させる方法

がよく知られている。市販されているが販売価格が高いことが難点である。コロナ放電やオゾン処理によってもプロピレン表面が酸化され、極性が発現する。いずれにしても無極性ポリオレフィンと炭素繊維と複合化するときは表面極性の相性をよくする必要がある。

5. 熱硬化性及び熱可塑性炭素繊維複合材料

これら炭素繊維はそのまま繊維の形で使用される場合もあるが、ほとんどが炭素繊維強化樹脂複合材料として用いられる。これは熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂を母材とし、炭素繊維を強化材とした複合材料である。熱硬化性樹脂を母材としたものが CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics) であり、熱可塑性樹脂を母材としたものが炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料 CFRTP (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics) である。

熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂やフェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが用いられ、特にエポキシの使用が多い。熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレンやポリアミド、ポリカーボネートなどが用いられている。

炭素繊維複合材料は、一般にステンレス鋼やアルミニウム合金などの金属材料に比べて、比強度（壊れにくさ）や比弾性率（変形しにくさ）が大きい。さらには、錆びない、導電性をもつ、熱膨張しない、電磁波シールド性をもつ、意匠性・高級感があるといった特徴を生かしてさまざまな産業への用途が広がっている。材料の力学的特性からいまのところ CFRP の需要が多いが、CFRTP は成形時間が短いことや衝撃強度が高いことなど多くの長所をもつためこれからの需要が急増するものと思われる。

6. 産業利用の動向

炭素繊維の複合材は、1970 年代に釣り竿やゴルフシャフトなどのスポーツ・レジャー分野で使用されたのが始まりで、1980 年代に航空機用二次構造材に取り入れられ、さらには 1990 年代に入るとノートパソコンやデジタルカメラなどの筐体や航空機の一次構造材に用いられその需要は急増した。21 世紀に入り炭素繊維の需要は拡大期を迎えた。産業用途が本格化し、多種多様な航空機用一次構造材や圧力容器、産業機械部材などあらゆる産業にその用途が広がった。

構造材料にパラダイムシフト的な衝撃を与えたのは、ボーイング 787 型機の登場であった。2011 年 10 月、全日空が世界に先駆けて導入した中型旅客機ボーイング 787 型機が世界初の営業飛行を開始した。この航空機が注目を浴びたのは、重量比で機体の約 50% が CFRP でつくられており、同クラスの機体より燃費が 20% も改善されたことである。航続距離が長くなったことや快適な居住空間をもつことなどにより各国の航空会社が購入し続々と運行を始めている。

航空機メーカーの最近の材料開発動向は、コンポジット製造に関して高度に設計され管理された生産設備を利用することであり、これを用いて更なるコストダウン及び軽量化を最終目標としている。特に樹脂の硬化収縮による変形を最低限にする硬化制御技術及びシミュレーション技術により、型の最適化技術を重要視している。炭素繊維の材料強度増強に向けての製品開発とともに母材プラスチックとしては高機能性の低粘度エポキシ樹脂の開発が進んでいる。

コンポジットの航空機への利用率は年々高まり、金属からの置き換えという概念からコンポジットの為に高度に設計された各部品のデザインが採用される傾向にある。今後の方向性としては成形の高度なモニタリングシステムの開発が急務である。超音波を利用したオンラインでのプロセス制御技術も検討されている。

CFRP、CFRTP とともに今後の需要増加が著しいのは自動車産業である。最近、カーボン車の登場が相次ぎその動きが目立ってきた。レクサス LFA (トヨタ 2010 年 12 月) や、ランボルギーニ・アヴェンタドール LP 700-4 (イタリア 2011 年 11 月) はボディ骨格にふんだんに CFRP を使い、軽量で高性能なスーパーカーとして注目されている。

どちらも高性能、高価格といったイメージであるが、2013 年登場したイタリアのスポーツカー、アルファロメオ 4C は上述 2 車種と同じく CFRP 製モノコックを一次構造体として採用し、さら

に SMC（シートモールディングコンパウンド）成形加工も取り入れた材料を使用して軽量化した車である。日本の市販価格はおよそ 800 万円である。3 車ともモノコックはプリプレグ・オートクレーブ成形の最先端技術を駆使して製造されており、その意味でもアルファロメオ 4C の価格は量産車へつながる技術を連想させ、驚きである。

さらに、昨年 BMW のコンパクト電気自動車 i3 が 500 万円で国内販売された。CFRP 製キャビンとアルミ製ラダーフレームを使い、強度と軽量化を達成している。i3 の車体は RTM（レジントランスファーモールディング）法で作られており、より量産化を意識した製法となっている。炭素繊維複合材料のプレス製法なども日々進歩しており、あとは低価格の炭素繊維が登場すればその需要は一気に増加するものと思われる。

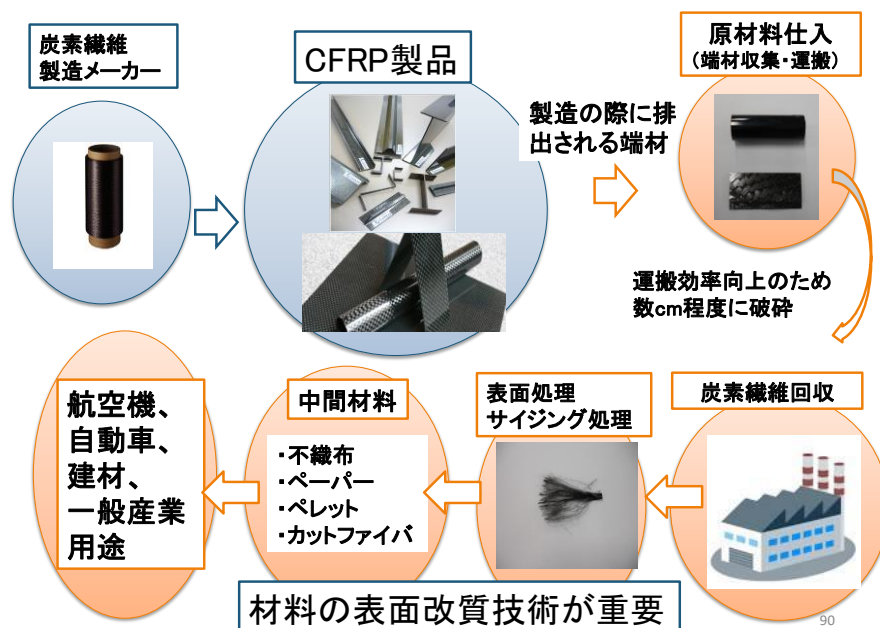


図3 リサイクル炭素繊維のビジネスモデル

7. さいごに

炭素繊維複合材料の需要が増えるにつれて炭素繊維の再利用が話題となってきた。炭素繊維は高価な材料である。航空機には 1 kg が 1 万円前後の中間素材が用いられている。部材の製造工程において 30% を超える端材、廃材が排出されているといわれている。これらの端材、廃材はいまのところ有効な再利用技術がないため粉砕され埋め立て処分されているのが現状である。炭素繊維の有効活用のために世界各国で炭素繊維リサイクル技術の開発が進められている。

図3はリサイクル炭素繊維ビジネスモデルの一例である。炭素繊維メーカーやコンポジットメーカーからトウ（原糸）や CFRP、CFRTP 端材・廃材を回収するシステムを作り、再生工場にて炭素繊維を回収し、新品の繊維と同様に表面処理やサイジング処理をする。これをさらに不織布やカーボンペーパー、ペレット、カットファイバーなど用途別に加工する。ここまでくるとあとは市井にコンポジット中間原料として供給できる。リサイクル炭素繊維の回収から活用にいたる分野においても世界中で開発競争が行われており、各国から徐々に技術の開発状況が見え始めているのが現状である。

《参考資料》

- 1) 畑中ひとみ, 杉山和夫, 化学経済, 7月号, 44 (2014)
- 2) 杉山和夫, 機能材料, 2月号, 45 (2015)
- 3) 杉山和夫(分担), 炭素繊維強化プラスチックの開発と市場, シーエムシー出版, 127 (2015)
- 4) 杉山和夫(分担), 熱可塑性 CFRP 技術集, サイエンス&テクノロジー社, 347 (2015)