

## 学位論文題名

## 炭素繊維用ピッチの評価法ならびに調製法に関する研究

## 学位論文内容の要旨

炭素繊維用ピッチの性能は構成する分子の化学構造、分子量および分子の運動性、配向性などの物理構造に大きく支配される。また、分子の凝集状態をあらゆる集合構造の重要性が指摘されている。しかし、これまで溶剤不溶分が多く高軟化点の炭素繊維用ピッチについては、これらの構造は不明な点が多く、したがって性能発現因子も明確でなかった。汎用炭素繊維用原料の一つであるエアブロンピッチについても、高品質のピッチを安定して製造、品質管理することにおいて未だ多くの問題が残されている。

本研究ではピッチの化学構造から集合構造にわたる構造解析手段として、軟化点以上の溶融状態あるいは粉体状態でも測定可能なNMR, ESR及び超音波分析を評価手法として新しく導入し、ピッチ分子の構造、分子量、運動性、配向性及び凝集状態と紡糸性、不融化性、繊維強度との関係を解明することを目的とした。その結果、これらの評価手法により得られるピッチの分子レベルでの諸々の情報が、炭素繊維の性能を発現させる上での基礎となることを明らかにした。これらを指針として、炭素繊維用ピッチの構造を制御する上での原料の選択、反応操作条件の設定基準を定めた。これらの知見は高品質の炭素繊維用ピッチの製造に応用することが出来た。

本論文は9章で構成されており、以下に各章の概要を記す。

第1章では、これまで知られている炭素繊維用ピッチの原料及び製法、並びに、炭素繊維用ピッチの品質評価法と最近のキャラクタリゼーション手法を概活し、併せて本研究の目的を述べた。

第2章では、磁気共鳴スペクトル分析(E SR, NMR)を応用することにより、ピッチを構成する成分全体の化学構造を的確に反映するキャラクタリゼーション手法として確立することができた。また、エアブローイング反応における酸素、熱及び蒸留の重畳効果をそれぞれ分離し、エアブローイング反応制御の指針を得た。それによると、軟化点上昇、異方性組織の発達度合いに及ぼす酸素、熱及び蒸留効果には差があり、それらはピッチの化学構造が相違していることで説明できた。軟化点が高く、且つ異方性組織の存在しない等方性ピッチを調製するためには、熱の効果を押さえ、酸素と蒸留効果を組合せることが重要であることを明らかにした。

第3章では、液晶高分子のサーモトロピーや高分子溶液のゲルの生成過程などの研究に利用されはじめた超音波分析法をピッチの集合構造評価手法として導入した。超音波分析法は、

測定する系の分子凝集状態の変化に対して敏感であり、ピッチのような複雑な系に対するキャラクタリゼーション手法としてきわめて有効であることを明らかにした。また、酸素、熱及び蒸留の効果によるピッチの分子凝集状態の変化を追跡することができ、エアブローイング反応における反応経路を選択する上で有用な指針が得られた。

第4章では、ピッチのエアブローイング反応経路を制御するのに必要な知見をうるため、モデル物質として構造が明確で単一物質である芳香族化合物を出発原料として用い、酸素との反応性、特に原料構造の相違による重合挙動に焦点をあてた。原料の化学構造の違いによる軟化点上昇、異方性組織抑制のメカニズムが明らかになり、エアブローイング反応における原料、反応経路の選択上の指針が得られた。

第5章では、エアブロンピッチの汎用炭素繊維用原料としての紡糸性、不融化性及び繊維強度の性能発現因子を原料の化学構造及び集合構造などに関連して分子レベルで明らかにすることができた。これらの知見から、エアブロンピッチの性能に及ぼす原料・調製条件の影響を把握が可能であり、ピッチの品質を管理することに応用することができた。

第6章では、エアブロンピッチを溶剤により成分分割し、その化学構造を解析し、これまで定量化が困難であったエアブロンピッチを構成している組成成分とピッチの特性との関係を明らかにした。組成成分の化学構造とその含有量を定量化することにより、ピッチを使用目的に合わせてデザインできることを示した。

第7章では、第2章、第3章で得られたエアブローイング反応経路選択上の指針を基に、酸素と蒸留の効果の組合せにより生成ピッチの化学構造、集合構造をコントロールする方法について詳細に検討した。また、第4章で得られた反応経路選択上の指針を基に、エアブローイング反応における原料ピッチの構造と生成ピッチの化学構造、集合構造との関連性について検討した。その結果、原料の選択、反応経路のコントロールにより、目的のピッチを製造することが可能となった。

第8章では、第5章、第6章において見出されたエアブロンピッチの炭素繊維用原料としての性能発現因子と、これまで推測の域をでなかつたメソフェーズピッチの性能発現因子の相違を、構成分子の化学構造及び集合構造の面から明らかにすることができた。

第9章では、前各章で得られた主な結論を総括している。本研究では、炭素繊維用ピッチの品質を決定するピッチの化学構造及び集合構造に関する新しいキャラクタリゼーション手法を導入することにより、炭素繊維用原料としての性能発現因子を明確化し、併せて品質評価手法として確立した。また、これらの評価手法にもとずき、炭素繊維用ピッチの品質に及ぼす原料、製造条件の影響を明らかにし、炭素繊維用ピッチの品質設計法を提案することが出来た。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 真 田 雄 三  
副 査 教 授 稲 垣 道 夫  
副 査 教 授 徳 田 昌 生  
副 査 教 授 吉 田 宏

## 学位論文題名

### 炭素繊維用ピッチの評価法ならびに調製法に関する研究

炭素繊維用ピッチの性能は構成する分子の化学構造、分子量および分子の運動性、配向性などの物理構造に大きく支配される。また、分子同志の凝集状態をあらわす集合構造の重要性が指摘されている。しかし、これまで溶剤不溶成分が多くかつ高軟化点の炭素繊維用ピッチの構造は不明な点が多く、したがって性能発現因子も明確でなかった。汎用炭素繊維用原料の一つであるエアブロンピッチについても、高品質のピッチを安定して製造、品質管理することにおいて未だ多くの問題が残されている。

本論文ではピッチの化学構造から集合構造にわたる構造解析手段として、軟化点以上の熔融状態あるいは粉体状態でも測定可能な磁気共鳴スペクトル分析（NMR, ESR）及び超音波分析を評価手法として新しく導入し、ピッチ分子の構造、分子量、運動性、配向性及び凝集状態と紡糸性、不融化性、繊維強度との関係について研究した結果を纏めたものである。その結果、これらの評価手法により得られるピッチの分子レベルでの諸々の情報が、炭素繊維の性能発現と密接に関連していることを明らかにした。これらを指針として、炭素繊維用ピッチの構造を制御する上での原料の選択、反応操作条件の設定基準を定めた。これらの知見は高品質の炭素繊維用ピッチの製造に応用することが出来た。

その主要な成果は次の点に要約できる。

- (1) ESR, NMRを応用し、ピッチを構成する成分全体の化学構造を的確に反映するキャラクタリゼーション手法を確立した。また、エアブローイング反応における酸素、熱及び蒸留の重畳効果をそれぞれ分離し、この反応を制御するための指針を得ている。それによると、軟化点上昇、異方性組織の発達度合いに及ぼす酸素、熱及び蒸留効果には差があり、ピッチの化学構造と関連させて説明している。軟化点が高く、且つ異方性組織の存在しない等方性ピッチを調製するためには、熱の効果を押さえ、酸素と蒸留効果を組合せることが重要であることを明らかにした。
- (2) 液晶高分子のサーモトロピーや高分子溶液ゲルの生成過程などの研究に利用されはじめた超音波分析法をピッチの集合構造評価手法として新しく導入した。超音波分

析法は、測定する系の分子凝集状態の変化に対して敏感であり、ピッチのような複雑な系に対するキャラクタリゼーション手法としてきわめて有効であることを明らかにした。本分析法はピッチの分子凝集状態の変化を追跡できるので、エアブローイング反応における反応経路の選択をする上で有用な指針を与えることを示した。

(3) ピッチのエアブローイング反応経路を制御するのに必要な知見をうるため、モデル物質として構造が明確で単一物質である芳香族化合物を出発原料として用い、原料構造の相違による酸素との反応性、重合挙動に焦点をあて検討している。その結果原料の化学構造の相違による軟化点上昇、異方性組織抑制のメカニズムが明らかとなった。これを応用してエアブローイング反応における原料、反応経路の選択上の指針を示した。

(4) 汎用炭素繊維用原料としてのエアブロンピッチの紡糸性、不融性及び繊維強度の性能発現因子と原料の化学構造及び集合構造などに関連して分子レベルで考察をしている。得られた知見は、エアブロンピッチの性能に及ぼす原料・調製条件の影響を把握するのに有用であり、これらをピッチの品質管理手法に応用した。

(5) エアブローイング反応のさいの酸素と蒸留の効果を組合せ、炭素繊維製造用に適した化学構造、集合構造を有するピッチの調整法を提案している。

(6) 光学的等方性のエアブロンピッチの炭素繊維用原料としての性能発現因子と、これまで推測の域をでなかつた光学的異方性のメソフェーズピッチの性能発現因子の相違を、構成分子の化学構造及び集合構造の面から明らかにしている。

これを要するに著者は炭素繊維の原料であるピッチの品質評価法に新しい測定手法を導入するとともに調製法に関して新知見を得ており、機器分析化学、炭素材料工学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。