

学位論文題名

ポリアクリロニトリル系炭素繊維の生産性と
機能性の向上に関する研究

学位論文内容の要旨

従来、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維は先進複合材料の強化繊維として応用され、また先進的なレドックスフロー型電池の材料として期待されているが、その引張強度は低く、またその生産過程である酸化には数時間以上を要するなど生産性が極めて低く問題であった。特に、PAN系炭素繊維の引張特性を高度化しようとするると生産性が大きく低下するため引張特性の高度化と高生産性を同時に実現することが困難であった。また、引張特性とともに高温空気中での複合材料の特性が低下しない優れた耐熱酸化性や電池特性に優れたPAN系炭素繊維を高効率で生産することが困難であったため、これら分野への需要拡大に対して大きな問題となっていた。本研究は、これらの諸問題を解決することを目的に、高引張特性を有するPAN系炭素繊維を効率よく工業的に製造するとともにそれらの特性に加えて優れた耐熱酸化性や電池特性を有するPAN系炭素繊維を製造することに関するものである。

PAN系炭素繊維の前駆体繊維およびその製造過程である酸化、炭素化における諸条件ならびに炭素繊維の表面処理や活性化処理における諸条件を最適化することを目的に、走査電子顕微鏡（SEM）、CHN分析、熱重量分析（TG）、走査熱量計分析（DSC）、X線回折装置、テンシロン引張試験機などを用いて、繊維の諸変化を検討した。特に、前駆体繊維については共重合成分や工程油剤の影響を検討した。また、酸化や炭素化に関しては温度、時間、昇温速度、雰囲気、張力の諸条件の影響と共に段階酸化等の酸化方法や工業的な製造において酸化指標をオンラインで評価する方法の可能性を調べた。さらに、炭素繊維の表面処理および活性化処理に関しては電解酸化や高温水蒸気処理の処理条件などの影響を検討した。また、酸化や炭素化過程における繊維の諸変化に関しては、二層構造、結合酸素量、繊維重量や長さ変化、収縮応力、発熱量、結晶子構造、安定化度SI、中空化現象、膠着および繊維性能などを、炭素繊維の表面処理および活性化処理時の繊維の諸変化に関しては、重量変化、官能基、結晶子の構造、繊維表面形態、電池特性などを調べた。

以上の検討から、以下の結果を得た。

1. 以下に記載のポリアクリロニトリル（PAN）系繊維，酸化方法，炭素化方法によって、 $400\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上の引張強度を有するポリアクリロニトリル系炭素繊維を30分以下の短い酸化時間で工業的に安定して製造できることがわかった。
 - (1) 前駆体PAN系繊維には、アクリル酸ナトリウムを共重合し、工程油剤にジメチルシロキサンを付着させた高延伸PAN系繊維を用いる。
 - (2) 酸化は、 $100\text{mg}/\text{d}$ 程度の高い張力下で、空气中、好ましくは、酸素濃度50vol%の酸素と窒素混合ガス雰囲気中、二層構造を形成しない上限の酸化温度にて結合酸

素量約5%とするまで酸化し、ついで、さらに高温にて繊維の安定化度SI値を80%とするまで二段階で行う。

- (3) 炭素化は、不活性ガス（窒素）中、張力250 mg/d、昇温速度15°C/s以下で炭素化温度1300°C程度まで行う。
2. 酸化過程におけるPAN系繊維の繊維収縮応力は、約40°Cから増大し約120°Cの極大値にいたり（領域I-1）、この極大値から極小値を経て（領域I-2）再び増大し一定値にいたる（領域II）変化を示し、領域Iは、PAN系繊維の構造に、そして、領域IIはPAN系繊維の酸化に伴う化学的、物理的構造変化に対応していることを認めた。工業的に有効な多段ローラー群を有する酸化炉を用いた酸化では、領域I-2で延伸し領域IIで収縮するように、100 mg/dの張力下で酸化することにより、高引張特性のPAN系炭素繊維を製造出来ることがわかった。
3. 安定化度（SI:Stabilization Index）は、多段ローラー群を有する酸化炉を用いた酸化における酸化繊維の適正化の指標として特に有効であることがわかった。
4. 炭素化過程における酸化繊維の収縮応力は、約300°Cから約420°Cで緩和し（領域III）、その後増大する（領域IV）変化を示した。この領域IIIにおいて、張力を適正化し繊維を延伸することによって、高性能の炭素繊維を製造できることがわかった。
5. 表面や内部の欠陥の少ない高性能のPAN系炭素繊維を製造するためには、PAN系繊維の工程油剤としてのポリジメチルシロキサンを用い、酸化繊維の安定化度SIを低くし、また昇温速度を約15°C/s以下で炭素化することが適当であることがわかった。
6. 上記1. で得た炭素化温度1300°Cの炭素繊維を用いて、繊維を陽極、リン酸水溶液を陰極とする電解表面酸化処理を行うことにより高耐熱酸化性で高層間接着強度を有するPAN系炭素繊維を、また、高温水蒸気中で比表面積15~34 m²/gの活性炭炭素繊維とした後次亜塩素酸中で電解表面処理することによって、レドックスフロー型電池特性に優れたPAN系炭素繊維を短い酸化時間で製造できることがわかった。

最後に、本研究によって、高引張特性のPAN系炭素繊維を効率よく製造できるしかもそれらの特性に加えて耐熱酸化性やレドックスフロー電池特性に優れたPAN系炭素繊維を製造できることを明らかにし、PAN系炭素繊維の製造技術向上と工業的需要拡大に大きく貢献できることが明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 垣 道 夫
副 査 教 授 高 井 光 男
副 査 教 授 嶋 田 志 郎
副 査 教 授 千 葉 忠 俊

学 位 論 文 題 名

ポリアクリロニトリル系炭素繊維の生産性と 機能性の向上に関する研究

近年の複合材料の発達は目覚ましいものがある。これら複合材料に使われる炭素繊維のほとんどは、有機前駆体であるポリアクリロニトリル（PAN）繊維の紡糸、酸化（耐炎化）、炭素化などの工程を経て作られるいわゆるポリアクリロニトリル系炭素繊維である。それは軽量であるうえに優れた機械特性を持つことが大きな特徴である。しかし、工業材料としてさらに需要を増大し、その用途を広げるためには生産のためのコストの削減および新しい機能性の付与が大きな課題となっており、工学的、技術的な検討が世界各国で活発になされている。

本論文は、PAN系炭素繊維の高い機械特性を保ちながらその生産性を向上させることを目的として、その各製造プロセスを基礎的および工学的に検討したもので、従来よりも格段の生産性向上に成功している。加えて、炭素繊維の耐熱性および電極特性を向上および付与するための要件を製造プロセスとの関連で検討している。

まず、PAN系繊維中の共重合体の種類と組成、酸化および炭素化条件が炭素繊維の製造プロセスおよびその機械特性に及ぼす影響を検討した。その結果、共重合体としてアクリル酸ナトリウムを4~6 wt%含む前駆体を高い延伸下で紡糸し、それを高張力下窒素・酸素混合ガス中で二段階で酸化し（低温で結合酸素量が約5%に達するまで、続いてより高温で12%まで酸化する）、そして窒素中張力下で1300℃まで炭素化することによって炭素繊維を製造するプロセスを開発した。このプロセスの採用によって、400 kgf/mm²以上の引張強度を有するPAN系炭素繊維を、従来の工程の約1/4の時間（30分以内）で、工業的に安定して製造することが可能となった。

つぎに、酸化過程における繊維の収縮応力の変化を詳細に測定・解析した。繊維にかかる応力が極大値を経て減少する領域（120~240℃）では繊維を延伸し、応力が再び増大して一定値となる領域（240~300℃）では収縮させることが、高い引張強度を持つ炭素繊維の製造には効果的であることを明らかにした。この成果は工業的な多段ローラー群を

有する酸化炉を用いる工程に対して有効な指針を与えている。そして、これら収縮応力の評価に基づいて決定される安定化度 (SI:Stabilization Index) を提案し、それが前駆体繊維の酸化度の適正化指標として有用であることを示した。さらに、繊維の収縮応力の測定を炭素化過程にまで拡張し、応力の弛緩する温度範囲 (300~420 °C) での張力付加が、炭素繊維の機械特性向上に有効であることを明らかにした。

繊維の機械特性を維持するためには、繊維表面や内部の欠陥を極力少なくすることが肝要である。そのためには、PAN系繊維の工程油剤としてはポリジメチルシロキサンが適当であり、さらに酸化繊維の安定化度SIを低くし、また炭素化過程での昇温速度を 15 °C/s 以下とすることが適当であることを明らかにした。

炭素繊維の耐熱性向上の一手法として、繊維表面をリン酸水溶液中で電解酸化する方法を開発した。そして、この処理によって繊維の層間接着強度の向上をももたらすことを見出した。また、水蒸気賦活によって活性炭素繊維とした後、次亜塩素酸中での電解処理によって、レドックスフロー型電池の電極材としての特性に優れた炭素繊維を短時間で製造できることを示した。

これを要するに、著者は、高い機械特性を持つPAN系炭素繊維を効率よく、短時間で生産するためのプロセスを開発するとともに、電池電極材などとしての新しい機能性の付与に成功したものであり、PAN系炭素繊維の製造技術の向上と工業的需要の拡大に貢献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。