

学位論文題名

高弾性率炭素繊維用ピッチの特性化に関する研究

学位論文内容の要旨

メソフェーズピッチを原料として製造されているピッチ系高弾性率炭素繊維は、その高弾性、高熱伝導性といった特徴を生かして、CFRPやC/Cコンポジット等の先端複合材料の強化繊維として使用され、航空宇宙分野、核融合炉壁材、ヒートシンク材等、広く応用が進められている材料である。一方これらの分野が産業としてまだ確立していない日本においては、炭素繊維複合材料市場の大部分を占めるスポーツ分野において、ポリアクリロニトリル系(以下PAN系と言う)炭素繊維が使われており、ピッチ系炭素繊維の市場競争力は極めて低い。その最大の理由は、ピッチ系炭素繊維の繊維軸方向の圧縮強度の弱さにある。つまり製品に要求される最大歪みを許容することが出来ないためである。従って、ピッチ系炭素繊維の需要を創出するためには、この欠点を克服し市場競争力を高めると共に、低コスト化等でさらにピッチ系の持つ高弾性、高熱伝導性といった特性を生かした市場の開発を進める必要がある。

ピッチ系高弾性率炭素繊維は、原料であるメソフェーズピッチを用い、高度に制御された製法により製造されている。しかしながらメソフェーズピッチは多種多様の縮合多環芳香族の混合物であるため、分析手法の限界からその性状を詳細に把握することが困難であり、製造(運転)パラメータの最適化により最終製品性能を制御しているのが現状である。また原料ピッチ性状と炭素繊維性能の関係は未だ説明されているとは言えない。

そこで本研究ではピッチ分析技術として、高温 ^{13}C -NMRを用いた新しいピッチ平均分子構造解析法を開発し、ピッチ性状を平均分子構造の観点から調べることで、それらが製造工程、最終製品性能にどのように関わるかを検討した。さらにピッチの光学的異方性組織の定量的評価法として、最大反射率及び異方性指数の2次元分布を測定し、平均分子構造等との関係からピッチの会合状態の検討を行った。炭素繊維製造工程では、不融化工程、最終製品性能としては、引張弾性率、圧縮強度に着目し、ピッチ性状との関係を検討した。

新規ピッチ特性化手法として、高温 ^{13}C -NMR法によるメソフェーズピッチの平均分子構造解析法を検討し以下の手法を確立した。

1) 芳香族化合物であるピレンをピッチと混合し、溶融状態で ^{13}C -NMR測定を行うことにより、ピレンが溶媒として作用し、今まで不可能であったキノリン不溶分等の溶剤不溶成分を含むメソフェーズピッチ全体の高分解能NMRスペクトルが得られた。

2) ^{13}C -NMRスペクトルの脂肪族部分は添加したピレンのシグナルを含まないためピッチ自身の情報として解析出来た。その結果、メソフェーズピッチ中の水素分率が計算でき、さらにブラウンラドナー法を適用した平均分子構造パラメータの計算が可能になった。

メソフェーズピッチの光学的異方性組織の定量的評価方法として、反射率測定装置を

試作し、最大反射率及び異方性指数による特性化を試みた。その結果、最大反射率及び異方性指数で整理することにより、今までは同じと分類されていたメソフェーズピッチの光学的異方性組織の違いを定量的に評価する事が可能となった。

さらに本手法と平均分子構造との関係からメソフェーズピッチの会合特性について議論を加えた。

ESRによるピッチ繊維の不融化工程のモニタリングをラジカル濃度の変化から行った。不融化したピッチ繊維の分析から、不融化反応によりピッチ繊維中のラジカル濃度はある時点で極大値を持ち、その極大値を境として耐熱溶解性が顕著に良くなることを見出した。またESRスペクトル及びFT-IR分析から、そのラジカル濃度変化は酸化反応による一連のラジカル生成、移動、消滅反応であることが示唆された。

安定生産及び品質管理の観点から、炭素繊維の機械的特性と製造条件の関係がメソフェーズピッチの性状によりどのように変化するかを検討した。ここでは、紡糸粘度のほぼ等しい数種のメソフェーズピッチを用い、炭素繊維の引張弾性率の紡糸粘度依存性と原料メソフェーズピッチの平均分子構造の関係を調べた。その結果以下の事象が明らかになった。

1) 炭素繊維の引張弾性率の紡糸粘度依存性はピッチにより異なり、ピッチ分子の芳香族性が大きくなると、或いは芳香環骨格の形状を表すコンパクトネスファクターが大きくなる(ペリ型に近づく)と大きくなることが判明した。

2) 引張弾性率の紡糸粘度依存性が大きいピッチは、紡糸粘度制御範囲が狭くなり、製品管理の上からは制御出来る製造条件範囲が狭く、安定生産には不向きなピッチである。

これらの知見により、炭素繊維用メソフェーズピッチの生産に際しては、粘度、組成といったバルクの性状のみならず平均分子構造の観点でも品質管理が必要なことが示唆された。また安定生産の為にピッチ化反応の指針ともなると考えられる。

最初に述べたピッチ系炭素繊維の最大の欠点である圧縮強度の改良を目的とし、製造工程の改良、及びメソフェーズピッチの改良を検討した。また得られた知見から圧縮強度支配因子を探索した。PAN系炭素繊維との比較から、圧縮強度を向上させる為には炭素六角網平面からなる結晶子サイズを小さくすること、繊維軸方向に網平面を出来るだけ配向させることが有効であることが判明した。この知見に従って製造方法、及び原料メソフェーズピッチの改良研究の結果、

1) 紡糸方法では、吐出径の小さいノズルにより紡糸時の剪断力を高めることでピッチ繊維の分子配向を促し、その結果圧縮強度を改善出来ることを明らかにした。

2) メソフェーズピッチの改質では、種々の溶解力を持った溶剤によりメソフェーズピッチの分子量分布を狭めることで結果的に炭素繊維の結晶子サイズの分布も狭くすることが出来る事を見いだした。具体的には比較的高分子量成分を含まない等方性ピッチから低分子量成分を排除する溶剤としてヘプタン、トルエンの混合溶剤を使用して分子量分布を制御した。

以上の最適化により、ピッチ系炭素繊維でもPAN系炭素繊維に比肩する高圧縮強度を達成することができた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 垣 道 夫
副 査 教 授 伊 藤 博 徳
副 査 教 授 千 葉 忠 俊

学 位 論 文 題 名

高弾性率炭素繊維用ピッチの特性化に関する研究

炭素繊維は繊維強化複合材料に広く用いられ、先端科学技術の進歩に大きく貢献してきた。その優れた物性を生かした多くの用途が考えられ、炭素繊維の高品質化、特に高弾性率化が強く望まれている。その高弾性率化の一つの方法としていわゆるメソフェーズピッチを原料とした炭素繊維の製造が提案され、多くの研究がなされている。

本論文は、この高弾性率炭素繊維製造用のメソフェーズピッチを特性化するための分析手法を確立するとともに、その手法によって求めた特性が炭素繊維の物性、特に機械的特性にどのように反映するかを明らかにすることを目的に行われたものである。

溶剤に不溶な成分を含むメソフェーズピッチに芳香族化合物であるピレンを混合することによって、高温溶融状態での高分解能 ^{13}C -NMR測定を可能とし、そのスペクトルからピッチ全体としての平均分子構造パラメータ（芳香族性、その骨格形状因子、など）を決定する方法を確立した。また、メソフェーズピッチの光学的異方性組織を、新たに試作した反射率測定装置を用いて、最大反射率および異方性指数によって特性化した。この最大反射率および異方性指数を用いることによって、従来区別し得なかったメソフェーズピッチの光学組織の違いを評価することが可能となった。

紡糸したピッチ繊維の不融化处理過程での酸化反応はラジカルの生成、移動、消滅反応であることを示すとともに、ESR測定によって追跡したラジカル濃度変化が極大値を示し、それを境として繊維の耐熱溶融性が著しく改善されることを見出した。

これらの特性化を行ったメソフェーズピッチを原料として炭素繊維を製造し、その引張弾性率が紡糸する際の粘度に強く依存すること、そして、それが原料メソフェーズピッチの芳香族性および芳香環骨格の形状因子（コンパクトネスファクター）に強く依存することを明らかにした。炭素繊維の引張弾性率の粘度依存性が大きいことは、原料ピッチを紡糸する際にその粘度を厳密に制御する必要があることを示しており、炭素繊維の生産性の向上、製造工程の安定化のために原料ピッチの芳香族性およびコンパクトネスファクターの評価とその制御が必要であることを示している。

ノズル径の制御により紡糸の際にメソフェーズピッチにかかる剪断力を高めることによって、紡糸後の繊維中でのピッチ分子の配向、ひいては炭素化・黒鉛化後の炭素繊維中での炭素六角網平面の配向が向上すること、ピッチ中の分子量分布を狭めることによって炭素繊維中の結晶子サイズの分布も狭め得ることを示した。これらのメソフェーズピッチの特性を制御することによって、ピッチ系炭素繊維の最大の欠点である圧縮強度が改善できることを明らかにした。

これを要するに、著者は、高弾性率炭素繊維製造のための原料メソフェーズピッチについて、高温 ^{13}C -NMRおよび光反射率測定を用いて決定した種々の特性値が、そのピッチから製造された炭素繊維の特性に密接に関係すること、そして炭素繊維の高性能化に対する原料メソフェーズピッチの特性制御に新しい知見を与えた。その成果は、メソフェーズピッチからの高弾性率炭素繊維製造の工程および品質管理に新しい指針を与えるものであり、材料科学・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。