

学 位 論 文 題 名

Studies on Preparation, Structure and Properties of Mesophase Pitches and Their Carbon Fibers

(メソフェーズピッチの調製, 構造, 物性ならびにその炭素繊維に関する研究)

学位論文内容の要旨

Mesophase pitch, as a precursor of high quality carbon materials, has been developed rapidly in recent years. Among the carbon materials derived from mesophase pitches, high performance carbon fibers have drawn many attentions from people owing to their excellent mechanical and functional properties. In the present work, the preparation, structure and properties of mesophase pitches and their carbon fibers from different raw materials were studied.

To understand the reactivity of various raw materials and determine suitable reaction conditions for preparing mesophase pitches, kinetics of thermal condensation reactions were studied. The thermal condensation of ethylene tar pitch, its asphaltene fraction and catalytically modified ethylene tar pitch was found to be first order reaction and their activation energies were determined to be 220, 125 and 190 kJ/mole, respectively. The most appropriate conditions for thermal condensation were selected to prepare mesophase pitches.

From the structural characters determined for several raw materials and their behavior in condensation reaction, sufficient alkyl groups in raw materials were found to increase the reactivity in their thermal condensation, and these structural characters to be kept in the final mesophase pitches. The catalytic modification of aromatic hydrocarbons by the aid of either AlCl_3 or HF/BF_3 at a low temperature resulted in naphthenic-rich structure and rod-like molecules, which were considered to give low softening point and good spinnability to resultant mesophase pitches.

The rheological properties of mesophase pitches were determined under linear and nonlinear shear flows over a wide range of frequencies. The discrete linear viscoelastic spectra of mesophase pitches, which were determined from the oscillatory experiments, revealed a similarity to organic polymers. Three differential nonlinear constitutive equations are tested for fitting the experimental data and their ability of describing the viscoelastic response of mesophase pitch was evaluated. The

Spriggs and Meister models were reasonably fit to the present experimental data. The elasticity of mesophase pitches was also investigated by means of die-swell measurement.

The spinning process and its control of mesophase pitch fibers with different cross-sectional morphology were studied in relation with rheological properties of the mesophase pitches. Die-swell of molten mesophase pitches was found to be the main factor affecting the formation of hollow fiber, and could be controlled by varying spinning temperature. From the measurement of orientation degree of mesophase molecules in hollow, ribbon, Y-shaped and circular solid fibers, hydraulic diameter was found to have significant influence, because of shearing action exerted by the wall of spinneret.

The stabilization process of mesophase pitch fibers was investigated, and three reaction stages in stabilization were suggested. Hydroxy groups were formed in the beginning and then transformed into other oxygen-containing groups with the increase of temperature. The carboxy- and hydroxy-groups underwent consecutive condensation reaction to the formation of carboxylic anhydrides and esters, which resulted in cross-linking between molecules and made the fibers to be unfused in the following heat treatment. When the temperature increased higher than 300 °C, the cross-linking C-C bonds are formed accompanied by the decomposition of esters and carboxylic anhydrides.

The formation mechanism of the texture in circular, hollow, ribbon and Y-shaped carbon fibers was investigated. The high viscosity of the pitch and high shear rate during spinning were proved to result in radial texture in carbon fibers with different shapes. During the formation of hollow fibers, the largest flow rate line of pitch melt was found to be inside the center line of the annular tube, which agree with the texture observed on their FE-SEM micrographs.

Oxidation resistance of mesophase-pitch-based carbon fibers was studied in comparison with that of isotropic-pitch-based carbon fibers, the former showing much higher oxidation resistance than the latter. This was supposed to be attributed from the highly oriented texture and small edge area of the crystallites in mesophase-pitch-based carbon fibers.

No matter for the productions or applications of mesophase pitches and their carbon fibers, the detailed theoretical researches on their preparation, structure and properties are practically required. Therefore, the results in the present investigations are considered to be valuable for further understanding and utilizing these materials.

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

Studies on Preparation, Structure and Properties of Mesophase Pitches and Their Carbon Fibers

(メソフェーズピッチの調製, 構造, 物性ならびにその炭素繊維に関する研究)

炭素繊維は複合材の素材の一つとして広い用途を持ち, その製造, 構造, 物性に関する研究が盛んに行われている. それらの炭素繊維の一つにメソフェーズピッチを紡糸することによって作られるメソフェーズピッチ系炭素繊維がある. この繊維は従来工業化されているポリアクリロニトリル系炭素繊維に比べて高い弾性率が期待できるが, 原料であるメソフェーズピッチの調製方法やその後の熱処理条件に強く依存しており, なお多くの研究がなされる必要があり, 世界各地で研究が行われている.

本論文は, このメソフェーズピッチ炭素繊維製造の各過程, すなわちメソフェーズピッチの調製, その紡糸, 安定化および炭素化, における構造ならびに組織の解析を行ったものである. 特に, 前駆体ピッチの分子構造とそのメソフェーズピッチへの熱縮合反応の関係を速度論的解析を通して行うこと, そのレオロジー挙動を詳細に解明することによって紡糸工程の基礎を明らかにすること, 種々の口金を用いて種々の形状のピッチ繊維を紡糸するとともにその酸化による安定化工程を検討すること, そして炭素繊維の断面形状と微細組織さらに機械物性との関係を明らかにすることを目的としている.

前駆体ピッチの分子構造はその熱縮合反応に対して大きな影響を持つとともに, 生成メソフェーズピッチの紡糸特性を強く支配していることを, FT-IR, H-NMR などの測定に基づき分子構造の解明, 粘度などのレオロジーパラメータの決定, 紡糸性能の評価から明らかにした. 特に, 回転レオメーターによる詳細な測定を通して, 時間-温度変換則を適用することによって線形および非線形粘弾性スペクトルを決定し, メソフェーズピッチのそれがポリマーに適用されていると同様なモデルによって近似出来ることを見出した. また, 紡糸過程での die-swell の精確な測定を可能にし, その測定から, 高い剪断速度領域でのレオロジーパラメータを決定し, レオメーターによって決定した低剪断速度領域でのパラメータとの対応を確認した.

C型あるいはY型などの口金を用いることによって、円形断面を持つ繊維のみでなく、中空、リボン型さらにY型の断面を持つ繊維を紡糸する条件を決定した。たとえば、C型の口金を用いて中空繊維を製造しようとした場合に、メソフェーズピッチの粘性との関係から、紡糸の際の温度が極めて重要であり、軟化温度より約 40°C 高温での紡糸が必要であることを実験的に示した。それよりもわずかに 5°C 低温での紡糸はC型断面の、5°C 高温では完全に詰まったピッチ繊維が得られる。種々の断面形状を持つ繊維について、それぞれの断面内でのメソフェーズ分子の配向状態を明らかにするとともに、その配向が炭素化後にも持続され、炭素繊維の機械物性に強い影響を持っていることを明らかにした。これらの繊維断面内でのメソフェーズピッチ分子の配向ならびに炭素化後の炭素六角網面の配向を紡糸口金壁面からの剪断力およびそれを緩和するためのピッチ分子の運動から説明した。また、繊維断面の形状によって、メソフェーズピッチ繊維の安定化条件も異なり、それぞれの断面形状に対する最適酸化温度²を決定した。中空断面を持つ炭素繊維は中実断面を持つ炭素繊維よりも高い引張強度および弾性率を持つことを明らかにした。

メソフェーズピッチから製造した炭素繊維の炭酸ガス中での酸化挙動を、同様の工程で製造した等方性ピッチからの繊維と比較し、酸化に対してより抵抗性が高いことを示した。

本論文では、メソフェーズピッチ系炭素繊維の各製造工程での問題点を種々の手段を使って解明している。前駆体ピッチの調製に関しては構成分子の構造決定、熱縮合反応の速度論解析、紡糸性能の評価などを通して検討した。紡糸工程の基礎としてのピッチのレオロジー特性を回転レオメータによる測定および die-swell の測定を通しての解析によって明らかにした。さらに、種々の断面形状を持つメソフェーズピッチ繊維ならびに炭素繊維を製造するための紡糸口金ならびに紡糸条件、特に温度、を明らかにし、断面内でのピッチ分子ならびに炭素六角網面の配向組織の生成の由来を検討するとともに、断面形状と炭素繊維の機械物性との対応を明らかにした。

これを要するに、著者はメソフェーズピッチの調製からその炭素繊維化までの各工程での素過程を詳細な測定、解析によって検討し、その最適条件を明らかにしたものであり、炭素材料工学の新しい発展、特にメソフェーズピッチ系炭素繊維の発展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。