(平成7年11月18日受理)

ピッチ系炭素繊維の引張弾性率に及ぼす原料メソフェーズピッチの影響

東燃(株)総合研究所 村上一幸・戸島 宏・山本雅晴

Effect of Mesophase Pitches on Tensile Modulus of Pitch-Based Carbon Fibers

Kazuyuki Murakami, Hiroshi Toshima, and Masaharu Yamamoto

Corporate Research and Development Laboratory, TONEN Corporation, 1-3-1 Nishi-tsurugaoka, Oi-machi, Iruma-gun, Saitama, 356, Japan

Abstract : Several kinds of pitch-based carbon fibers were prepared from various mesophase pitches derived from naphthalene, petroleum and coal with a single filament spinning apparatus. The relationships between the dependence of Young's modulus of carbon fibers on spinning viscosity and average molecular structural parameters of mesophase pitches were examined. Aromaticity and compactness factor of pitch were found to be closely related to the dependence of Young's modulus of carbon fibers on spinning viscosity. The experimental results suggest that the control of average molecular structure of mesophase pitch, as well as bulk properties such as viscosity, is required in order to prepare the precursors for carbon fiber manufacturing.

1. 緒 言

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溶融紡糸により繊維状に賦形し、酸化雰囲気中で表面層を酸化（以下、不融化と言う）し、さらに製品グレードに応じた温度で不活性雰囲気中で炭化もしくは黒鉛化処理し、最後に表面処理／サイジング処理を施すことにより製造される。この中で紡糸工程は、1）ピッチ繊維が脆弱であるため取扱が難しい、2）紡糸温度、吐出圧力、量、ノズル下雰囲気等、制御すべきパラメータが多い、3）不融化以降の工程に影響が大きい、4）原料ピッチにより最適条件が変動する、等で最も難しい工程とされている[1,2]。従って、紡糸条件を精密に制御し品質の安定した炭素繊維を製造をするために、原料ピッチの性状の安定化が必要不可欠となる。ところが原料であるメソフェーズピッチは一般的にはその出発物質であるコールタール、石油重質残渣等から熱分解重縮合反応により製造されるため、その性状は不安定であり、さらにメソフェーズピッチ自体その詳細な性状を把握する事が難しいため、性状から最終物性を予測する事は未だ困難である。さらに原料ピッチと炭素繊維性能の関係、製造条件の影響といった問題は、研究当事者のノウハウ

に属する事柄が多いため、断片的な発表しかなされていない[3~6]。

本研究では炭素繊維性能として引張弾性率を取り上げ、メソフェーズピッチを紡糸する際の粘度との関係から、引張弾性率の紡糸粘度依存性（以下、単に紡糸粘度依存性と言う）に着目して検討を行った。紡糸粘度依存性は生産管理の観点から見ると非常に重要な要素である。つまり、工業的生産の場合、500~1000ホールの多孔紡糸を行うため、ノズルプレートに温度分布が生じ易く、それが炭素繊維の品質（この場合引張弾性率）に強く影響し、製品安定性が悪くなるという問題がある[3]。そのため炭素繊維を一定の品質に保とうとした場合、紡糸工程での許容幅が広いピッチは品質安定性、製造コスト等の面で明らかに有利である。また原料メソフェーズピッチの粘度を決めるファクターはその構造であり、それは平均分子構造パラメータで表す事が出来る[7]。本研究では、メソフェーズピッチの平均分子構造を変えたとき、引張弾性率の紡糸粘度依存性にどのように影響するかを、ナフタレンを原料とした粘度レベルの等しい5種のメソフェーズピッチ、及び比較として石油系、石炭系各1種の計7種のメソフェーズピッチを試料として検討した。

2. 実 験

2.1 原料ピッチ

本実験で使用したメソフェーズピッチは、PITCH-A から PITCH-E まだがナフタレンを原料として HF/BF₃ で触媒重合した三菱ガス化学製メソフェーズピッチ (AR レジン) である[8]。また、それぞれ FCC タール及びコールタールの熱分解重縮合により調製した PITCH-F, PITCH-G を比較試料として用いた。各ピッチの性状を表1にまとめた。各ピッチとも炭素繊維製造用に調製されたもので、光学的異方性組織[9]は100%である。

2.2 ピッチの平均分子構造の測定

各ピッチの平均分子構造は通常の方法では溶剤不溶分の情報が得られないため、ピレンをピッチに添加し、高温¹³C-NMR 測定より得られた脂肪族炭素スペクトルの帰属から水素分率を計算しブラウンドナー法[10]を適用して求めた。高温¹³C-NMR 測定は、日本電子製 JNM-GSX400 (¹³C: 100 MHz) に高温プローブを附属し、300℃で約20000回積算して求めた。さらに平均分子構造の決定に当たり、Vapour Pressure Osmometer (以下 VPO と略す) を用いて得られる数平均分子量、FT-IR により得られる芳香族性を加味した。測定の詳細は前報[7]に記述している。

2.3 炭素繊維の調製

2.3.1 紡糸工程

表1に示した各種メソフェーズピッチを図1の単繊維紡糸装置を試作し溶融紡糸を行った。ピッチにより溶融粘度に差があったため、可紡糸領域である20 Pa·s から120 Pa·s となるようにピッチにより紡糸温度を制御した。なお、ピッチの粘度は回転粘度計により別途種々の測定温度で求め、温度と粘度の関係から紡糸温度を設定

した。個々のピッチの紡糸粘度と温度の関係は表3に記載した。紡糸ノズル形状は円形で口径0.3 mm, L/D=4, 巻取速度500 m/min. でピッチ繊維直径が12 μm となるよう、プランジャーの押出速度を調節した。

2.3.2 不融化工程

単紡糸装置により紡糸されたピッチ繊維0.1 gを短冊状に裁断し、パイレックスガラス製不融化反応容器内に吊るし、反応容器に3.0 L/min. の反応ガスが流通する状態で不融化した。不融化処理に供したピッチにより大きく不融化反応速度が異なるため、反応の終点は、予め種々の時間でピッチ繊維を不融化し、炭素繊維の引張強度

Fig. 1 Monofilament spinning apparatus.

Table 1 Properties of Mesophase Pitches Used

Sample	Solubilities (wt%)			Elemental Analysis (wt%)		C/H	AP ⁴⁾ (%)	Feedstocks
	BS ¹⁾	BI ²⁾	QI ³⁾	C	H			
PITCH-A	32.3	67.7	39.7	93.6	4.9	1.60	100	Naphthalene
PITCH-B	32.9	67.1	39.2	94.8	4.7	1.69	100	Naphthalene
PITCH-C	31.3	68.7	39.8	94.3	4.6	1.72	100	Naphthalene
PITCH-D	30.1	69.9	39.2	94.4	4.6	1.72	100	Naphthalene
PITCH-E	34.3	65.7	39.1	93.3	4.3	1.82	100	Naphthalene
PITCH-F	38.7	61.3	26.6	94.5	4.4	1.80	100	FCC Tar
PITCH-G	21.9	78.1	29.7	95.6	3.5	2.29	100	Coal Tar

¹⁾ BS: Benzene Soluble ²⁾ BI: Benzene Insoluble ³⁾ QI: Quinoline Insoluble ⁴⁾ AP: Anisotropic phase content

⁵⁾ FCC: Fluidized Catalytic Cracking.

が最高となる時間として定めた。各ピッチの最適化された不融化条件は、昇温速度、不融化温度、保持時間、酸素濃度が、それぞれ PITCH-A から PITCH-F は $4.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, $190\sim 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持なし, 60%, PITCH-G は $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, $150\sim 320\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 min., 20%であった。

2.3.3 黒鉛化工程

黒鉛化処理は先に不融化された不融化繊維を $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\phi$ の黒鉛製焼成管に詰め、アルゴン気流下、室温から昇温速度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ で $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで昇温し保持せずに放冷するという温度プロファイルで黒鉛化した。

2.4 炭素繊維引張試験

炭素繊維の引張試験は JIS-R7601-1986 に準拠し、ゲージ長 25 mm の単繊維 17 本の引張試験を行った。使用した引張試験機は東洋精機(株)製 M100 型に島津製作所製引張/圧縮兼用ロードセル (容量 2 kgf)、繊維直径の測定はアンリツ(株)製外径測定機 M5500A 型である。得られた個々の繊維のデータはワイブル統計処理を施した。引張弾性率の回帰区間は破断荷重の 35~60%とした。

3. 結果及び考察

3.1 ピッチの平均分子構造

石炭やピッチのように高分子であるが単位構造が正確に求められない場合、その構造的特徴を表す尺度として平均分子構造パラメータを用いることがある。表 2 に高温 ^{13}C -NMR により求めた各メソフェーズピッチの平均分子構造パラメータをまとめた。各パラメータの意味は表 2 の脚注に記載したが、詳細は Yokoyama らの報告を参照されたい^[10]。PITCH-A から PITCH-E までは同じ原料系であり、得られるピッチも芳香族性 (芳香族炭

素の割合: f_a) が低く脂肪族側鎖長 (脂肪族側鎖一箇所当りの炭素数: $\text{Ho}/\text{H}\alpha + 1$) が長いことがわかる。またナフテン環数 (R_{nus}) も他原料ピッチに比較して多い。さらに芳香環縮合度指数 (芳香環外周炭素と全芳香族炭素の比: Hau/Ca) が PITCH-A から PITCH-E に行くに従って減少している。表 1 に示したように、これら 5 種のピッチはほぼ同じ組成であるが、分子構造的には異なっており、ピッチ化反応条件が異なるものと推測される。一方コールタールを原料として調製された PITCH-G は PITCH-A から E とは対照的に脂肪族側鎖の少ない分子構造を持っている事が、置換指数 (芳香環外周の置換可能な炭素の内実際に置換基が付いている炭素の割合: σ)、ナフテン環数などからもわかる。また FFC タールを原料とした PITCH-F はナフタレン系とコールタール系の中間的な構造であることが各種分子構造パラメータより伺える。

3.2 各種ピッチより調製した炭素繊維の単繊維物性

前節で説明した条件で各ピッチより調製した炭素繊維の単繊維の引張物性をその糸糸粘度とともに表 3 に記載した。ここで、基本的には各ピッチとも糸糸粘度 $20\sim 120\text{ Pa}\cdot\text{s}$ となるように糸糸を試みたが、糸糸中の脈流、糸切れ等極端に曳糸性の悪い場合は正確な引張物性が得られないので評価対象から除外した。従って 20 或いは $120\text{ Pa}\cdot\text{s}$ でデータのないピッチはその領域で糸糸出来なかったことを表している。各ピッチから調製した炭素繊維の引張強度はほぼ 3 GPa 台であり、良好な炭素繊維の製造が出来たと考えられる。一方引張弾性率に注目すると、各ピッチ共に特に高粘度糸糸で弾性率の低下が

Table 2 Average Molecular Structural Parameters of Mesophase Pitch

Sample	$f_a^{1)}$	$f_z^{2)}$	$\text{Ho}/\text{H}\alpha + 1^{3)}$	$\text{Hau}/\text{Ca}^{4)}$	$\text{Ca}^{5)}$	$\Phi^{6)}$	$\sigma^{7)}$	$\text{Raus}^{8)}$	$\text{R}_{\text{nus}}^{9)}$	$-\text{dE}_t/\text{dvis}^{10)}$
PITCH-A	0.850	1.55	2.19	0.457	70.3	0.370	0.250	20.1	2.7	0.897
PITCH-B	0.830	1.52	2.18	0.442	62.3	0.490	0.312	22.3	3.7	1.43
PITCH-C	0.851	1.57	2.16	0.411	64.2	0.620	0.271	19.9	2.5	2.41
PITCH-D	0.850	1.49	2.20	0.408	68.9	0.600	0.290	21.4	2.7	2.43
PITCH-E	0.867	1.49	2.18	0.397	70.8	0.580	0.259	22.3	2.5	1.38
PITCH-F	0.915	1.22	2.50	0.452	65.5	0.423	0.174	18.9	1.0	3.15
PITCH-G	0.970	1.19	2.45	0.401	71.8	0.608	0.067	22.5	0.5	5.13

¹⁾ f_a : aromaticity

²⁾ f_z : atomic H/C ratio for aliphatic substitution

³⁾ $\text{Ho}/\text{H}\alpha + 1$: number of carbon per alkyl side chain

⁴⁾ Hau/Ca : degree of aromatic ring condensation

⁵⁾ Ca : number of aromatic carbon

⁶⁾ Φ : compactness factor

⁷⁾ σ : degree of aliphatic substitution

⁸⁾ Raus : number of aromatic ring

⁹⁾ R_{nus} : number of naphthenic ring

¹⁰⁾ $-\text{dE}_t/\text{dvis}$: spinning viscosity dependence of Young's modulus

認められた。この傾向はコールタールを原料とした PITCH-G でより顕著であった。この現象を定量的に把握するため、引張弾性率の紡糸粘度依存性を図2に示した。代表試料として PITCH-A, PITCH-D, PITCH-G についてプロットしたが、引張弾性率の紡糸粘度依存性に顕著な差があることが確認された。この図より各ピッチについて実験値を直線回帰した時の傾き $-dE_t/d\eta$ を粘度依存性を表す尺度とし、その回帰式を併せて図2に示した。これらの直線回帰は決定係数 R^2 でいずれも0.9以上であり、良好な回帰であった。

Table 3 Monofilament Tensile Properties of Carbon Fibers

Sample	Spinning Viscosity (Pa·s)	Spinning Temperature (°C)	Tensile Strength (GPa)	Young's Modulus (GPa)
PITCH-A	20	321	3.4	850
	40	313	3.6	810
	80	304	3.2	770
	120	300	3.3	760
PITCH-B	20	320	3.7	880
	40	312	3.2	830
	80	305	3.8	780
	120	301	3.6	730
PITCH-C	20	323	3.5	800
	40	315	3.4	750
	80	307	3.0	650
	120	—	—	—
PITCH-D	20	323	3.8	790
	40	315	3.4	730
	80	308	3.2	650
	120	304	2.8	540
PITCH-E	20	—	—	—
	40	314	3.4	820
	80	308	3.3	740
	120	303	2.8	700
PITCH-F	20	328	3.3	780
	40	321	3.6	740
	80	314	3.7	590
	120	—	—	—
PITCH-G	20	340	3.1	720
	40	333	3.0	660
	80	325	2.8	420
	120	—	—	—

Fig. 2 Change in young's modulus of carbon fiber with spinning viscosity. (Graphitized at 2500 °C). PITCH-A (□), PITCH-D (◇), and PITCH-G (▲).

3.3 紡糸粘度依存性とピッチ平均分子構造の関係

表2に各平均分子構造パラメータ及び紡糸粘度依存性 ($-dE_t/d\eta$) を示した。全体的に見ると、芳香族性 (fa), 脂肪族側鎖長 ($H_o/H_a + 1$), 置換指数 (σ) などがいずれも紡糸粘度依存性と良い相関関係を示した。つまりピッチ分子として脂肪族側鎖を多く持つ構造ほど、紡糸粘度依存性が低いという結果である。一方、芳香環縮合度指数等の芳香環骨格構造を表すパラメータとの良い相関は得られなかった。しかし芳香族性の類似したナフタレン系ピッチ PITCH-A~PITCH-E の間では上記傾向は認められなかった。

この5試料の間で紡糸粘度依存性と最も強く関係していたのは縮合芳香環の形状を表すコンパクトネスファクターであった。コンパクトネスファクターは縮合芳香環の形状を表すために Hirsch ら[11]が定義した分子構造決定の為にフローティングパラメータのひとつで、縮合芳香環が直線状に結合したカタ型あるいは塊状に結合したペリ型のどちらの傾向に有るかを表している。芳香環縮合度指数でコンパクトネスファクターを表すと次式のようなになる。

$$\Phi = \frac{Hau/Ca_{(cata)} - Hau/Ca}{Hau/Ca_{(cata)} - Hau/Ca_{(peri)}} \quad (1)$$

ここで Φ : コンパクトネスファクター, Hau/Ca : 試料の芳香環縮合度指数, $Hau/Ca_{(cata)}$: 試料と同じ芳香族炭素数のカタ型の芳香環縮合度指数, $Hau/Ca_{(peri)}$: 試料と同じ芳香族炭素数のペリ型の芳香環縮合度指数で

Fig. 3 Hau/Ca of mesophase pitches plotted with a number of aromatic carbon. PITCH-A (□), PITCH-B (○), PITCH-C (△), PITCH-D (◇), PITCH-E (■), PITCH-F (●), and PITCH (▲).

ある。このパラメータはある芳香族炭素数に対してカタ型の場合 $\Phi = 0$ 、ペリ型の場合 $\Phi = 1$ としたときの相対的な位置関係を表している。図3に本実験の結果とともに示したように、ピッチや石炭等いわゆる“黒もの”と称される縮合多環芳香族化合物の形状は、理想的なカタ型とペリ型の中間となる。通常芳香環骨格の形状を表す分子構造パラメータとして芳香環縮合度指数 (Hau/Ca) を用いるが、本研究の様に種々の原料系のピッチを用いた場合の芳香環骨格の形状の比較としては芳香環縮合度指数をそのまま用いるのは不適当であった。図4a), b)に芳香族性及びコンパクトネスファクターと紡糸粘度依存性の関係をそれぞれ図示した。本図より、全試料で見た場合、芳香族性は紡糸粘度依存性への大きな因子であると言える。しかしながら同じ出発原料のピッチの場合、芳香族性はほぼ同じ領域になるためそれで整理することが出来なくなっている。その場合芳香環骨格の形状を表すコンパクトネスファクターが良い指標となることが判明した。

本実験で得られた結果から、紡糸粘度依存性に対してピッチの分子構造がどのように作用しているかを以下に考察した。炭素繊維の引張弾性率は黒鉛結晶の繊維軸方向への配向角に依存していることが知られている[12]。これらに影響する因子としては、物理的には紡糸時のノズルで受ける剪断によるピッチ分子の繊維軸方向の配向が考えられる[12]。ピッチがノズルで受ける剪断力は、巨視的にはピッチの粘度、吐出流量、ノズル径に依存す

Fig. 4 Relations between viscosity dependence of young's modulus and average molecular structural parameters of mesophase pitches, a) Aromaticity, (fa), b) Compactness factor (Φ). PITCH-A (□), PITCH-B (○), PITCH-C (△), PITCH-D (◇), PITCH-E (■), PITCH-F (●), and PITCH (▲).

る量である。それを微視的にピッチ分子が受ける外力という観点で考えると、ノズル剪断力による配向は自由エネルギーが最少となる方向に進むと考えられている[13]。従って一定剪断力の場合、ピッチ分子としては配向に要するエネルギーの低い構造、即ちファンデルワールス力に基づくピッチ間に働く分子間相互作用が低いことが望ましく、それを分子構造的に言えば脂肪族側鎖による、立体障害が大きいこと、また芳香環骨格構造が発達していないことで、分子間相互作用が低いことが考えられる。但し脂肪族側鎖が多いと言ってもメソフェーズピッチの場合鎖状高分子の様な絡み合いが起こるほどではなく全体の配向は芳香環平面の配向に依存する。一方、化学的には脱水素重合反応である炭素化反応での水素移動を

伴う分子再配列が考えられる。小原〔14〕は炭素化反応において分子中に移行可能な水素が多い程熱分解で生成するラジカルの再結合による不均化反応を抑制するため、結果的に黒鉛化が進む事を見出している。従って、ピッチ分子の構造として見ると、移行可能水素の供給源となるナフテン環を多く持った構造が好ましい。

上述のように、ピッチの紡糸での配向に伴う運動性、炭素化反応性いづれにも共通して脂肪族側鎖が多く、芳香環の縮合が進んでいない分子構造が有利であるとの考え方は、本研究においてピッチの芳香族性及びコンパクトネスファクターで引張弾性率の紡糸粘度依存性を説明出来るという実験結果と一致する。

4. 結 論

本研究ではナフタレン系、石油系、石炭系の7種のメソフェーズピッチを用いて単繊維紡糸装置で炭素繊維を製造し以下の結論を得た。

1) 炭素繊維の引張弾性率は紡糸粘度に大きく依存している。また引張弾性率の粘度依存性がピッチにより異なっている。

2) ピッチの分子構造解析の結果、ピッチの芳香族性及び芳香環骨格の形状を表すコンパクトネスファクターが引張弾性率の粘度依存性に寄与していることが判明した。具体的には、芳香族性が高くなると紡糸粘度依存性が大きく、また芳香族性がほぼ同じ場合コンパクトネスファクターが大きくなるほど紡糸粘度依存性が大きくなる。

謝 辞

本研究で使したナフタレン系ピッチを提供していただいた三菱ガス化学(株)酒井幸男、小島孝両氏に感謝します。

文 献

1. 神下護, 耐火物, **39**, 246, (1987).
2. 松本光昭, 高分子加工, **35**, 26, (1986).
3. K. Shimazaki, *International symposium on the development of carbon fibers and their applications*, p. 140, (1991).
4. 田野保, 大山隆, 北島栄二, 炭素材料学会第18回年会要旨集, p. 70, (1991).
5. 佐藤公隆, 富岡紀夫, 繊維誌, **45**, 267, (1992).
6. 松本光昭, 樋口雅一, 永田保雄, 砂子洋文, 炭素, **154**, P321, (1992).
7. K. Murakami, M. Okumura, M. Yamamoto, and Y. Sanada, *CARBON*, **34**, 187, (1996).
8. Y. Korai, M. Nakamura, I. Mochida, Y. Sakai, and S. Fujiyama, *CARBON*, **29**, 561, (1992).
9. 大谷杉郎, 真田雄三, 「炭素化学の基礎」, p. 147, オーム社, (1980).
10. S. Yokoyama, H. Uchino, T. Kato, and Y. Sanada, *FUEL*, **60**, 254, (1981).
11. E. Hirsch and K. H. Algelt, *Analytical Chemistry*, **42**, 1330, (1970).
12. 戸島宏, 内藤勉, 日野隆, 村上一幸, 炭素材料学会第19回年会要旨集, p. 154, (1992).
13. T. Hamada and T. Tomioka, *CARBON*, **31**, 235, (1993).
14. 小原寿幸, 北海道大学学位論文, p. 66, (1985).