縮合多環多核芳香族 (COPNA) 樹脂からの耐熱性繊維の作製¹⁾²⁾

(1991 年 5 月 20 日 受理)

太田 道也*・大谷 杉郎**・飯塚 晋司**・小島 昭*

1-メチルナフタレン (α -MN) とその 2.5 倍モル量の 1,4-ベンゼンジメタノール (PXG) とから調製した軟化点が約 45~65 °C の B ステージ樹脂 (通称: COPNA 樹脂) を用いて連続繊維を紡糸した。ついで、この繊維を高温で溶融したり、反応したりしないようにするため、95% 以上の濃硫酸浴に数分間浸して硬化処理した。その後、この硬化処理繊維を水洗し乾燥させた。この硬化処理繊維は、不溶不融で空気中で 300 °C まで加熱しても繊維の変形がみられなかった。機械的強度は、引張強度が約 250 MPa で引張弾性率が約 6 GPa であった。この繊維を 2500 °C までアルゴン気流中で加熱炭素化したところ、機械的強度はもろいが、炭素繊維が得られた。ピッチを原料とした場合には、2,5-ジメチル-1,4-ベンゼンジメタノール (DMPXG) を連結剤として使用することで連続繊維を紡糸することができた。この繊維も α -MN を原料とする樹脂繊維と同様に濃硫酸浴中で安定化処理することで、引張強度が約 490 MPa で引張弾性率が約 5 GPa の繊維が得られた。

1 緒 言

炭素繊維は、ピッチや有機物から紡糸した繊維を酸化性雰囲気下で加熱処理し、不融化あるいは安定化繊維としたのち、1000 °C 以上の高温で炭素化処理することによって得られる^{3)~18)}。しかし、この方法の問題点は、不融化 (または安定化) 工程と、高温での加熱工程にある。いずれも、多量の熱エネルギーが必要であって、これまでも多くの改善方法が検討されている¹⁴⁾¹⁵⁾。とくに改善が必要とされるものは、最終的な加熱炭素化処理に耐え得るように予め熱安定性を付与する不融化 (または安定化) 工程である。この不融化工程の必要時間を短縮できるか、または処理温度を室温付近まで下げることができれば、新しい炭素繊維の開発方法が開けることになる。

一方、すでに報告した縮合多環芳香族化合物を適当な連結剤で連結重縮合して得られる一連の重縮合体 (COPNA) 樹脂は、耐熱性に優れ、硬化樹脂についての熱重量分析の結果では Kevlar やポリイミド系樹脂と大差はみられなかった^{19)~23)}。また、原料芳香族に対する連結剤の混合モル比を大きくすると、得られる B ステージ樹脂にえい糸性の向上が認められた。そこで、本研究では、つぎのことを試みることにした。①可紡性に優れた B ステージ樹脂の調製条件の決定と繊維の紡糸、②安定化処理を室温でかつ短時間で行う方法の検討、③安定化処理した繊維の耐熱性の検討、④安定化繊維の機械的強度の測定、⑤安定化処理した繊維を 2500 °C で炭素化処理し、繊維形状を維持したまま炭素化することが可能であるかどうかの検討。

ここに示した五項目が可能になれば、冒頭に述べた炭素繊維の不融化 (または安定化) 工程の新しい改善方法を見いだすことになるし、炭素化前の繊維の特性によってはこれが新しい耐熱性繊維

- 群馬工業高等専門学校, 371 前橋市鳥羽町
** 群馬大学工学部, 376 桐生市天神町
- 1) この報文を“COPNA 樹脂に関する研究(第 17 報)”とする。
 - 2) 前報(第 16 報), M. Ota, S. Otani, *Advanced Organic Solid State Materials*, 173, 71(1990).
 - 3) 大谷杉郎, 木村 真, “炭素繊維”, 近代編集社 (1972), p. 49.
 - 4) S. Otani, *Carbon*, 3, 31(1965).
 - 5) S. Otani, *ibid.*, 3, 213(1965).
 - 6) S. Otani, K. Yamada, T. Koitabashi, A. Yokoyama, *ibid.*, 4, 425(1966).
 - 7) 大谷杉郎, 山田和夫, 工化, 69, 626(1966).
 - 8) S. Otani, Y. Kokubo, T. Koitabashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 3291(1970).
 - 9) W. Watt, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A 319, 5(1970).
 - 10) S. Otani, M. Tamura, Y. Yoshida, Y. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 1908(1972).
 - 11) S. Otani, S. Watanabe, H. Ogino, K. Iijima, T. Koitabashi, *ibid.*, 45, 3710(1972).

- 12) R. Moreton, W. Watt, *Carbon*, 12, 543(1974).
- 13) L. S. singer, *ibid.*, 16, 408(1978).
- 14) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, “炭素繊維(改訂新版)”, 近代編集社 (1983), p. 101.
- 15) 大谷杉郎, 大谷朝男, “カーボンファイバ入門”, オーム社 (1983), p. 49.
- 16) J. B. Donnet, R. C. Bansal, “Carbon Fibers”, Marcel Dekker, Inc., New York(1984).
- 17) 進藤昭男, セラミックス, 21(1986), p. 941.
- 18) 奥田謙介, “炭素繊維と複合材料”, 共立出版 (1988), p. 10.
- 19) 岩倉義男, 神戸博太郎, “高分子の耐熱性”, 培風館 (1970), p. 3.
- 20) 井口正俊, 高分子, 31, 925(1982).
- 21) 中島博行, 佐藤文彦, “耐熱・絶縁材料”, 共立出版 (1988), p. 23.
- 22) 大谷杉郎, 小林祐子, 井上 斉, 太田悦郎, V. Rasckovic, 于 洪松, 太田道也, 日化, 1986, 1220.
- 23) 大谷杉郎, 炭素, 1986 (No. 127), 186.

Table 1 The preparation conditions of various B stage resins for spinning

Raw aromatic material (Aro)	Crosslinking agent	Crosslinking agent/Aro (molar ratio)	Amount of PTS ^{a)} (wt%)	Reaction temp (°C)	Softening temp (°C)
Py/Phe ^{b)}	PXG	1.25~2.0	5	120	45~65
Naphthalene	PXG	1.25~2.0	5	120	45~65
1-Naphthol	PXG	1.25~3.0	1	110	45~65
2-Naphthol	PXG	1.25~3.0	1	110	45~65
1-Methylnaphthalene	PXG	1.25~3.0	5	130	45~65
2-Methylnaphthalene	PXG	1.25~3.0	5	130	45~65
Pitch ^{c)}	DMPXG	2.0 ~2.5	5	140	60~80
Pitch ^{c)}	PXG	2.5	5	140	60~80

a) PTS: *p*-toluenesulfonic acid as an acid catalyst.

b) The mixture of pyrene with phenanthrene in molar ratio of 7 to 3.

c) The medium soft pitch with softening temperature of *ca.* 60 °C.

維としての価値をもつことが期待される。

2 実験方法

2.1 試薬

紡糸用樹脂の合成にあたり、原料試薬はとくに精製することなく、つぎの試薬をそのまま使用した。

縮合多環芳香族化合物: ピレン (Py)²⁴⁾ [東京化成工業(株)製, 一級], フェナントレン (Phe)²⁴⁾ [和光純薬(株)製, 一級], ナフタレン(N) [関東化学(株)製, 特級], 1-ナフトール (α -HN) [東京化成工業(株)製, 特級], 2-ナフトール (β -HN) [東京化成工業(株)製, 特級], 1-メチルナフタレン (α -MN) [東京化成工業(株)製, 特級], 2-メチルナフタレン (β -MN) [東京化成工業(株)製, 一級], ピッチ (Pitch)

連結剤: 1,4-ベンゼンジメタノール(PXG) [東京化成工業(株)製, 特級], 2,5-ジメチル-1,4-ベンゼンジメタノール (DMPXG)²⁵⁾

酸触媒: *p*-トルエンスルホン酸一水和物 (PTS) [東京化成工業(株)製, 一級]

2.2 紡糸に適したBステージ樹脂の調製

まず、紡糸に適したBステージ樹脂を選択するために、表1に示す合成条件でそれぞれのBステージ樹脂を合成した。

PXG を用いた樹脂^{22/25)}: 各原料芳香族化合物にその 1.25~3.0 倍モル量の PXG とそれぞれの混合物量の 1 または 5 wt% 量の PTS をそれぞれ加えて十分混合したのち、500 ml 三口セパラブルフラスコに移し取り、アルゴン気流中、120~140 °C の所定の温度で連続かきまぜを行いながら加熱した。

DMPXG を用いた樹脂: ピッチにその数平均分子量で換算した 2.0~2.5 倍モル相当量の DMPXG とその混合物量の 5 wt% 量の PTS をそれぞれ加えて十分に混合したのち、約 120 ml の枝付き試験管に移し取り、アルゴン気流中、140 °C で連続かきまぜを行いながら加熱した。

24) Py のみの場合には融点 (mp=146 °C) が高いため、PXG との連結反応が不均一になることが考えられたため、ここでは Py/Phe をモル比 7/3 になるように混合した。以後、これを Py/Phe と略記する²²⁾。

25) 太田道也, 太田悦郎, 大谷杉郎, 小島 昭, 日化, 1988, 106.

26) 太田道也, 大谷杉郎, 飯塚晋司, 沢田 剛, 太田悦郎, 小島 昭, 日化, 1988, 343.

Fig.1 The spinning apparatus used for the continuous filament yarn²⁾

(a) General diagram, (b) Cell for melt spinning
1: cell for melt spinning, 2: bobbin, 3: motor, 4: pressure gauge, 5: argon gas bomb, 6: thermocouple, 7: controlled current source, 8: nozzle used for melting and spinning, 9: softening resin, 10: electric furnace

それぞれの連結剤を用いた樹脂は、連続かきまぜが困難となる手前で加熱を止めて反応を終了させてBステージ樹脂を得た。

得られた各種のBステージ樹脂をそれぞれホットプレート上で加熱して軟化溶融状態にし、それをピンセットでつまんで引き上げることによってえい糸性を観察し、可紡性があるかどうかについて予備調査を行った。その結果、可紡性があると判断したものについては、図1に示した溶融紡糸装置²⁾を用い、ポリエチレン製ボビンに巻取る連続紡糸を試みた。連続紡糸後の繊維については、最初に繊維間の融着の有無およびそのまま空気中で約2時間放置したときの繊維形状の安定性を調べた。そして、紡糸直後と次項で述べる安定化処理後の繊維を指でつまんでねじりを加え、繊維の脆さを試験した。それらの結果を総合して紡糸に適したBステージ樹脂の組成とその合成条件についての第一次の選別を行った。

2.3 紡糸および安定化処理

2.2 項で選んだBステージ樹脂について紡糸条件をつぎの方法で決定した。

図1の紡糸装置において、まず樹脂の熱硬化が進行せずに適当な巻とり速度でノズルから押し出すのに適した溶融紡糸温度とガス圧の範囲をもとめた。ついで、この範囲で二つの条件を微調整して、ノズルから押し出された繊維を1分間連続巻取りすること

ができる最高速度を求めた。このようにして決定した最適の紡糸温度とガス圧を各 B ステージ樹脂の紡糸条件とした。紡糸後の繊維は、長時間にわたる空気中での放置や加熱によって容易に繊維形状がくずれたため、酸性ガスまたは酸水溶液を用いて樹脂繊維の硬化反応を促進させることにした。

具体的には、紡糸直後の繊維をポリエチレン製ボビンに巻きとったままの状態、塩化水素ガスにさらすか、あるいは濃塩酸 (36%)、濃硝酸 (69.8%)、濃硫酸 (95% 以上)、 α -トルエンスルホン酸水溶液 (5%)、フェノール-4-スルホン酸水溶液 (5%)、およびトリフルオロメタンスルホン酸水溶液 (5%) のそれぞれの溶液に 1 分～1 時間浸した。濃塩酸については室温で、その他の酸水溶液は 40～100℃ で行い、この処理操作中の繊維の溶解現象、形状変化、処理前後の色変化を観察した。処理後の繊維は、脱イオン水で十分水洗したのち、空気中で自然乾燥した。ついで、乾燥後の繊維について、アセトン、テトラヒドロフランなどの有機溶媒中に 24 時間浸したときの繊維の変化を観察し、また、空气中 200 および 300℃ に保持した電気乾燥器中に繊維を放置して、燃焼性や形状変化を観察することによって熱安定性を調べた。

2.4 機械的強度の測定と破断面の観察

2.3 項で安定化処理した繊維の機械的強度を測定するため、試験長 1.0 cm の単繊維を試験用台紙にはり、引張試験機 (テンシロン 120 型) を用いて、4 mm/min の引張速度で、引張強度および引張弾性率を求めた。また、これらの数値を計算するにあたり、断面積をもとめるため破断後の繊維の直径を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

2.5 安定化繊維の 2500℃ での炭素化処理

濃硫酸浴中で 3 分間の安定化処理した 1-メチルナフタレン (α -MN/PXG) 系樹脂繊維について、十分乾燥させたのち、直径約 2 cm、長さ約 5 cm の黒鉛製円筒管にこの安定化繊維を入れた。ついで、黒鉛製円筒管の一方に蓋をし、もう一方には雰囲気に含まれる可能性のある酸素による酸化を防止するための還元剤として既成の炭素繊維をつめて、これを超高温炉にセットしてアルゴン気流中で最高 2500℃ で炭素化処理した。

3 結 果

3.1 紡糸用樹脂の選択と紡糸条件

表 1 に示した各種の B ステージ樹脂のえい糸性を調べたとこ

ろ、連結剤と原料芳香族との混合モル比が 2.0 以上のすべての樹脂において連続紡糸が可能と思われる程度のえい糸性がみられた。とくに混合モル比が 2.5 の MN/PXG 系と NH/PXG 系樹脂は可紡性がよく、しなやかな連続繊維が紡糸できた。これに対して、N/PXG 系や (Py/Phe)/PXG 系樹脂では紡糸した繊維はしなやかさに欠けて脆かった。Pitch を原料とした場合には、Pitch/PXG 系樹脂では可紡性はよくなかったが、Pitch/DMPXG 系樹脂ではモル比 1.25 以上で MN/PXG 系や HN/PXG 系樹脂に相当するくらいの可紡性を示した。この DMPXG の効果を確認するために定性的ではあったが、Py/Phe 混合物と DMPXG とから合成した B ステージ樹脂について可紡性を調べたところ、PXG の場合にくらべてしなやかな連続繊維が紡糸できた。そこで、紡糸用樹脂としては、置換ナフタレン類系の混合モル比 2.5 の樹脂および Pitch/DMPXG 系のモル比 1.25 の樹脂を選別した。

つぎに、選別した紡糸用樹脂から紡糸した繊維について、取り扱いやすさの点から予備的な評価試験を行った。その結果を表 2 に示す。

この結果によると、1-置換ナフタレン系樹脂から紡糸した繊維が取り扱いやすいことがわかるが、 α -HN/PXG 系樹脂は、熔融紡糸している間に紡糸槽内で熱硬化反応が進行し長時間の紡糸が困難になった。すなわち、紡糸の技術的な点からは α -MN/PXG 系樹脂が適当であると判断し、以後は α -MN/PXG 系樹脂を紡糸用樹脂として用いた。この樹脂の数平均分子量は二硫化炭素を溶媒とした VPO 法で約 1500 程度であった。しかし、 α -MN/PXG 系樹脂から紡糸した繊維は、そのまま空気中に放置すると 2 時間後あたりからボビンに巻かれたほとんどの繊維が自然に切断した。この現象から、紡糸直後、速やかに安定化処理を施す必要があると判断した。

一方、Pitch/DMPXG 系繊維は、 α -MN/PXG 系繊維と異なり空気中で安定であった。

連続紡糸条件は、図 1 の紡糸装置を用いて表 3 の条件で行い得ることがわかった。表 3 の紡糸温度は、樹脂が完全に熔融状態になり、なおかつその温度では樹脂の熱硬化が進行しない温度を示し、ガス圧はノズルから樹脂を連続して押し出すための最低の圧力で、繊維の巻取り速度は連続紡糸が可能な最大の速度である。

3.2 安定化条件の決定

α -MN/PXG 系繊維は、各種の安定化処理において、表 4 に示

Table 2 The evaluation of the continuous filament yarn immediately after spinning the fibers

Raw resin	Adhering between filaments ^{a)}	Stability of fiber form ^{b)}	Fragility ^{c)}
α -HN/PXG based resin	○	○	○
β -HN/PXG based resin	×	×	○
α -MN/PXG based resin	○	×	○
β -MN/PXG based resin	×	×	○

a) When the continuous filament was spun, ○: without adhering, ×: with adhering.

b) When the fiber was left in air for 2 h, ○: without deforming, ×: with deforming.

c) When the fiber was pinched and twisted between fingers, ○: unbreakable, ×: fragile.

Table 3 The conditions used for spinning the fibers

	α -MN/PXG based resin	Pitch/PXG based resin
Temperature of the cell (°C)	80	120
Pressure of extruding (kg/cm ²)	1.5~2.0	1.5~2.0
Winding speed (m/min)	60~230	230
Diameter of the fiber (μ m)	10~20	10~20

Table 4 Cured treatment of α -MN/PXG based fiber

Acid ^{a)}	Treatment temp (°C)	Solubility ^{b)} of the fiber	Change of ^{b)} deformation	Thermal ^{c)} stability	Change in the color ^{b)}		
					Before	After	After washing
Sulfuric acid ($\geq 95\%$)	r. t.	insoluble	○	○	white	black	gold
Hydrogen chloride	r. t.	soluble	—	—	white	—	—
Hydrochloric acid (36%)	r. t.	partially soluble	△	—	white	—	—
Nitric acid (69.8%)	r. t.	insoluble	—	—	white	brown	—
<i>p</i> -Toluenesulfonic acid	40~100	soluble	—	—	white	—	—
Phenol-4-sulfonic acid	40~100	soluble	—	—	white	—	—
Trifluoromethane-sulfonic acid	40~100	soluble	—	—	white	—	—

a) Three organic acids were used as 5 wt% of aqueous solution.

b) These factors show various changes observed in the fiber when it was immersed in each acid solution. ○: holded the fiber form, △: deformed the fiber form, —: dissolved in the acid solution.

c) The changes in the fiber form at 400 °C in air. ○: stable without deforming (partially changed in color from gold to dark brown).

す結果が得られた。すなわち、塩化水素ガスでは、ガスが接触すると同時に繊維は塊状になり硬化反応が始まった。濃塩酸や濃硝酸の室温での処理では繊維の大部分もしくは一部が溶解して繊維形状は維持されなかった。3種の有機酸の水溶液でも処理温度のいかにかわらず、繊維は大部分が溶解し、一部が液面で膜状になり繊維形状は維持されなかった。しかし、濃硫酸の場合だけは室温で繊維形状に変化なく硬化が進行し、3分間繊維を浸したあとは空気中で 200 および 300 °C に放置しても、あるいはまた炎に近づけても繊維が熔融せず可燃性もみられなかった。この安定化繊維は、アセトンをはじめとする各種有機溶媒には溶解しなかった。

このことから安定化処理は、Pitch 系も含めて濃硫酸浴中で行うことにした。しかし、この安定化処理は濃硫酸の濃度に依存し、95% 以下のものを使用したときには繊維の硬化による不融化が不十分であった。処理時間は、繊維の機械的強度の最も大きくなることを基準として判断すると、 α -MN/PXG 系および Pitch/DMPXG 系繊維のいずれにおいても3分間が最適であった。

安定化処理中に、ポビンに巻かれた繊維が濃硫酸浴中で繊維軸方向に膨潤し繊維にたるみが生じた。この繊維を水洗したのち乾燥させる工程では、逆に繊維は繊維軸方向に収縮をはじめ、ポビンに巻いたまま乾燥をつづけると繊維の束が音をたてて破断し、ポビンからはがれ落ちた。安定化処理中の濃硫酸浴はわずかに着色し、繊維が濃硫酸に一部溶解しているようであった。この工程で α -MN/PXG 系繊維の色は白色から黒色に変わり、洗浄後自然乾燥することによって金色に変化した。Pitch/DMPXG 系繊維は安定化処理の前後において黒色のまま変化はみられなかった。

この濃硫酸による安定化を効率よく進行させるのに適した繊維径を調べるため、繊維径が約 100~200 μ m の α -MN/PXG 系樹

脂繊維を濃硫酸で処理したのち、光学顕微鏡でその繊維の表面と繊維を引っ張って破断させた破断面とを観察した。繊維表面には気泡の跡がみられ、破断面には厚さが約 5~10 μ m の殻状の鞘が残っており、繊維の芯部は破断した一方の繊維にくっついて引き抜かれていることがわかった。このときの繊維の芯部は、元の紡糸直後の繊維と同じで、加熱によって熔融し、また、各種の有機溶媒に可溶であった。このことから、繊維径を 10~20 μ m 以下にすれば短時間で効率よく安定化処理ができると判断した。Pitch/DMPXG系についても同様の 15 μ m 前後の繊維を紡糸することにした。

また、 α -MN/PXG 系安定化処理について、繊維表面部分を反射法によって FT-IR スペクトルを測定し、また Pitch/DMPXG 系安定化処理繊維については、KBr 錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定した。 α -MN/PXG 系繊維は原料樹脂にみられた 1080 cm^{-1} 付近のエーテル結合にもとづく吸収が消失し、硬化反応の進行を示すとともに新たに 3500 および 1700 cm^{-1} に吸収がみられた。Pitch/DMPXG 系繊維では 3500 および 1700 cm^{-1} の吸収はみられないが、1180 cm^{-1} 付近に新しい小さい幅広い吸収がみられた。また、Pitch/DMPXG 系繊維では、10 分間の濃硫酸による安定化処理後の繊維では 0.25 meq/g のイオン交換容量が認められた。

3.3 機械的強度

安定化処理前の繊維は弱くて強度測定はできなかったが、安定化処理によって強度試験ができるまでに機械的強度は向上した。

繊維の機械的強度の測定結果を表 5 に示す。繊維径のばらつきもあって強度や弾性率の値にもかなりのばらつきが認められた。弾性率は初期弾性率のみを示した。

α -MN/PXG 系繊維は Pitch/DMPXG 系繊維にくらべて引張強度および破断伸度はともに相対的に小さく、初期弾性率はほぼ同等であった。

Fig. 2 The typical load-elongation curves of the cured fibers

(a) α -NM/PXG based fiber (25 μ m in diameter)(b) Pitch/DMPXG based fiber (16 μ m in diameter)

1 and 2 show two typical load-elongation curves observed in the Pitch/PXG based resin

Fig. 3 SEM micrographs of the cross-section of the cured fibers

(a) α -NM/PXG based fiber, (b) Pitch/DMPXG based fiber

1 and 2 show the cross-section and surface of each typical fiber classified into two load-elongation curves in Fig. 2 (b)

Table 5 The mechanical properties of the fibers

	α -MN/PXG based fiber	Pitch/PXG based fiber
Tensile strength (MPa)	250 ^{a)} (120~290) ^{b)}	490 ^{a)} (425~596) ^{b)}
Young's modulus (GPa)	6 ^{a)} (4~7) ^{b)}	5 ^{a)} (3.45~7.30) ^{b)}
Extension (%)	6.5 ^{a)} (5~8) ^{b)}	28 ^{a)} (20~35) ^{b)}

^{a)} These numbers show the average data of the resulting values.^{b)} The numbers in parentheses show the data values of the lower limit and the upper limit.

その代表的な荷重-伸び曲線を図 2 に示す。 α -MN/PXG 系繊維 (図 2 (a)) は繊維径がばらついたにもかかわらず、いずれの測定結果も荷重負荷がかかり始めた立ち上がり急ではあるが、破断にいたるまでに一段の S 字曲線を描いた。Pitch/DMPXG 系繊維 (図 2 (b)) では観察された荷重-伸び曲線は、大別して 2 種類に分けられる。すなわち、曲線が階段状に三段階になっている 1 の曲線と、接線の傾きが二段階になっている 2 の曲線とにわかれ、初期弾性率は前者の方が大きい。荷重-伸び曲線を測定したのちの繊維の代表的な SEM 写真を図 3 (a), (b) に示す。

図 3 (a) は α -MN/PXG 系繊維に特徴的で比較的繊維表面が

滑らかであるのに対し、図 3 (b) は Pitch/DMPXG 系繊維に特徴的で図 2 (b) に示した 2 種類の荷重-伸び曲線にそれぞれ対応する 2 種類の表面が観察された。すなわち、図 2 (b) の曲線 1 のような荷重-伸び曲線を示す繊維の表面は図 3 (b) の 1 のような鱗状になっており、図 2 (b) の曲線 2 のような繊維は表面に不溶不融化した小さい塊状のものやボイドのような凹凸がみられた。

3.4 安定化繊維の炭素化

濃硫酸浴中で 3 分間の安定化処理した α -MN/PXG 系繊維を最高 2500 $^{\circ}$ C で加熱炭素化処理した。炭素化後の繊維は、処理前

と同じ繊維形状で、融解や変形はみられなかった。しかし、繊維径は細くなっていたが、強度が一般の炭素繊維にくらべればきわめて弱く、繊維径や結節強度を測定できなかった。

4 考 察

4.1 可 紡 性

繊維の紡糸には、原料樹脂の粘弾性が重要であるが、本研究ではまだその詳細を検討していない。しかし、3.1項で述べた結果から、樹脂に良好な可紡性がみいだされた反応系は、純芳香族化合物系では MN や HN のような置換ナフタレン類を原料とし、PXG の混合モル比が 2.5 である場合で、Pitch を原料としたときには DMPXG を連結剤として用いた場合であった。

PXG の混合モル比が 2.5 の場合には、標準的な混合モル比である 1.25 倍よりも多量に PXG が存在することになる。したがって、モル比 2.5 の PXG を含む反応系では、COPNA 樹脂の生成反応のさいに生ずるポリエーテルの生成量²²⁾²⁷⁾も標準組成のときにくらべて十分多いことが予想できる。このことから、COPNA 樹脂の可紡性を向上させるためにはポリエーテルの存在が必要であると思われる。

無置換の縮合多環芳香族化合物を原料とした系では、繊維にしなやかさがみられなかったにもかかわらず、原料芳香族化合物にメチル基を導入した原料樹脂は、可紡性が向上し、結節強度も大きくなった。また、連結剤の方に同じようにメチル基を導入した DMPXG を用いた場合には同じ Py/Phe 混合物を原料芳香族化合物としても樹脂の可紡性は向上し、繊維のしなやかさも向上した。また、Pitch を原料とした場合にも、PXG よりも DMPXG の方が可紡性が向上し、連続紡糸も容易であった。これらのことから、メチル基のような置換基の存在は樹脂の可紡性の向上につながるという。

また、無置換の縮合多環芳香族化合物にヒドロキシル基を導入した場合についても可紡性が向上し結節強度も大きくなったが、これは HN の樹脂化の反応のさいに一部に生ずるとみられるヒドロキシル基と PXG との反応による芳香族エーテルの存在²⁵⁾がさきに述べた PXG に起因するポリエーテルの働きと同じような作用をもたらしているためではないかと考えられる。

しかし、このような過剰量のポリエーテルの存在やメチル基のような置換基の存在が可紡性の向上に寄与する原因については、現在のところ明らかになっていない。

紡糸用樹脂の熔融温度は、熱硬化性樹脂の紡糸の場合、紡糸槽内での熱硬化反応の進行を抑える必要から、紡糸温度と合成温度との差を大きく取らなければならない。したがって、 α -MN/PXG 系では 80℃ 付近、Pitch/DMPXG 系では 120℃ 付近の紡糸温度が望ましい。そのためには、樹脂の分子量はそれほど大きくすることはできず、紡糸後の繊維間の融着が問題になってくる。B ステージ樹脂の調製条件はこれら三つの要求の妥協点になる。

4.2 繊維の紡糸と安定化

紡糸後の繊維に安定化処理を施す必要があることがわかった。この理由は、紡糸用樹脂の分子量が数平均分子量で 1500 (VPO 法による) 程度とそれほど大きくないことに起因すると考えられ

る。したがって、安定化させるための硬化反応を繊維状態のままで行わせるには特定の条件が必要であると思われる。

表 4 に示した結果の中で、濃硫酸 (95% 以上) がこの目的のためにもっとも適していたのは、プロトンによる硬化反応の促進だけでなく、反応系からの脱水が促進されたためであると推測される。このことは、濃硫酸の濃度が 95% 以下では、うまく硬化が進行しなかったことによって示される。

濃硫酸浴中で起こる反応については、安定化処理繊維の IR スペクトルの結果からつぎのことがわかった。樹脂の硬化反応が進行していることは、1080 cm⁻¹ 付近のポリエーテルの吸収の減少によって明らかである。しかし、これ以外に、 α -MN/PXG 系繊維では酸化によるとみられる 1700 cm⁻¹ の吸収が現れ、カルボキシル基が主として繊維表面に生じていると思われる。これに対して、Pitch/DMPXG 系繊維では酸化反応よりも、全体の変化としてスルホン化が生じているようである。このことは、濃硫酸浴中での安定化処理後には 1080 cm⁻¹ 付近の吸収が減少する一方で、スルホン基に帰属される 1180 cm⁻¹ 付近の吸収が現れ、イオン交換性が観察されるようになるからである。このようなことから、繊維の安定化すなわち不溶不融化は濃硫酸による硬化と酸化によると考えられる。

また、ボビンに巻き取られた繊維は濃硫酸浴中で膨潤し、水洗後乾燥させる段階で急激に収縮して、ボビンを締め付け最終的には繊維が破断する。この濃硫酸浴中での膨潤は、硫酸が縮合多環芳香族化合物に対する良溶媒であるために生ずると考えられる。このため樹脂繊維中へのプロトンの拡散や硬化にともなう H₂O の輸送が比較的円滑に行われると推測される。

4.3 機械的強度

繊維の機械的強度は安定化処理によって向上した。すなわち、 α -MN/PXG 系繊維の引張強度は平均値で 250 MPa、引張弾性率は 6 GPa 程度、Pitch/DMPXG 系繊維の場合にはそれぞれ 490 MPa、5 GPa になった。

荷重-伸び曲線 (図 2) を調べると、 α -MN/PXG 系繊維 (図 2 (a)) では降伏点はないが、破断強度に近づくに従って弾性率が連続的に小さくなっている。これに対して、Pitch/DMPXG 系繊維 (図 2 (b)) は 2 種類の荷重-伸び曲線が得られているが、いずれも (a) の場合とは異なる。すなわち、曲線 1 では、繊維は三段階にわたる降伏点が観察され、曲線 2 では一度降伏点を越えたのち、弾性率が連続的に小さくなり破断強度にいたるまで繊維はなだらかに伸びることが観察された。したがって、 α -MN/PXG 系繊維にくらべて Pitch/DMPXG 系繊維の引張強度が高いのは、このような降伏点と塑性変形の繰り返しが生ずるためであると思われる。

4.4 繊維の表面および断面観察

安定化処理繊維の引張試験後の破断面の SEM 観察によれば、 α -MN/PXG 系繊維は繊維の表面 (図 3 (a)) は滑らかで断面も円形状になっている。

しかし、Pitch/DMPXG 系繊維では試料によって 2 種類の表面が観察された。すなわち、図 2 (b) の曲線 1 を示すような繊維 (図 3 (b) の 1) と図 2 (b) の曲線 2 を示すような繊維 (図 3 (b) の 2) の表面である。前者 (図 3 (b) の 1) の繊維表面は鱗片状になっているが、破断面は繊維の表面層部分に引張破断にともなう表皮がみられる。そして繊維破断面内部は α -MN/PXG

27) M. J. Rhoad, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2216 (1950).

系繊維のようなきれいな破断面がみられない。これは、その荷重-伸び曲線にみられた三段階にわたる降伏点と塑性変形の現象を説明する証拠の一つであると思われる。すなわち、繊維の破断が表皮から繊維内部に向かって段階的に生ずることによって、降伏点と塑性変形が観察されたということを示している。後者(図3(b)の2)の繊維表面についても基本的には類似の鱗片状の表面が観察されている。

5 結 論

Bステージ段階の COPNA 樹脂を紡糸し、簡単な安定化工程によって新しい耐熱性繊維をつくることができた。この方法の特徴は次のようにまとめられる。

① 連結剤の原料芳香族に対する混合モル比を 2.0 以上にすること、原料芳香族または連結剤のいずれかにメチル基のような

置換基を導入することなどによって樹脂の可紡性が向上した。

② 紡糸後の繊維は、95% 以上の濃硫酸に室温で数分間浸すだけで不溶不融の繊維が得られた。また、この繊維は自然性がなく熱安定性に優れており、一般の合成繊維とほぼ同じレベルの機械的強度を示した。

③ 安定化処理した α -MN/PXG 系繊維は、最高 2500 °C での炭素化処理に対し、溶融および形状変化することなく、炭素化された。

しかし、強度は弱く、そのままでは指で簡単に破断する程度であった。

本研究を行うにあたり貴重な助言を頂いた群馬大工の新井幸三教授に感謝致します。また、本研究の一部は、矢崎科学技術振興記念財団の研究助成によって行われた。

The Preparation of Thermostable Fiber From Condensed Polynuclear Aromatic (COPNA) Resin†

Michiya Ota*, Sugio OTANI**, Shinji Izuka**
and Akira KOJIMA*

Gunma College of Technology; Toriba-cho, Maebashi-shi 371 Japan

*** Faculty of Engineering, Gunma University; Tenjin-cho, Kiryu-shi 376 Japan*

A continuous filament yarn was made from the B stage resin with a softening point of 45 °C. This resin named COPNA resin was prepared using a mixture of 1-methylnaphthalene (α -MN) and 1,4-benzenedimethanol (PXG) of 2.5 times in molar ratio to α -MN.

The continuous filament yarn was immersed and cured in over 95% concentrated sulfuric acid for a few minutes to prevent it from melting and reacting at higher temperature. The cured filament yarn was then washed with water and dried in air.

The cured filament yarn was insoluble and infusible, and did not deform even when the fiber was heated at 300 °C in air.

The mechanical properties of the cured filament were measured.

The tensile strength was ca. 250 MPa and the Young's modulus was ca. 6 GPa. The carbonized filament yarn obtained by heating at 2500 °C in a stream of argon was mechanically fragile.

The filament yarn from a pitch based resin was continuously made by the use of 2,5-dimethyl-1,4-benzene dimethanol (DMPXG) as a crosslinking agent.

This filament had a mechanical strength of ca. 490 MPa in tensile strength and ca. 5 GPa in Young's modulus by immersing and curing the filament yarn in sulfuric acid in a manner similar to the α -MN based filament yarn.

† Study on the COPNA Resin. XVII.