フラン樹脂のホットプレスによる組織変化

安田榮一・田辺靖博・町野 洋・木村脩七*

(昭和61年 5 月30日受理)

Microstructural Development of Furan Resin by Hot-Pressing

Eiichi Yasuda, Yasuhiro Tanabe, Hiroshi Machino
and Shiushich Kimura*

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology
4259, Nagatsuta, Midori, Yokohama 227, Japan

* Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

Furan resin was hot-pressed at the temperature regions of curing, carbonization under the pressure of 2 to 82 MPa and further those were heat-treated at 3000°C.

The resin pressed during carbonization was easily graphitized even under the pressing stress of 2 MPa.

When the stress was supplied after carbonization at 1000°C, furan resin was also graphitized a little. However, the stress was much higher than that in the hot-pressing and was above 82MPa.

After the resin began to be hard in curing, pressing as 82MPa dose not act on the graphitization of furan.

KEYWORDS: *furan resin, hot-press, graphitization*

1. 緒 言

炭素繊維／炭素複合材料のマトリックス前駆体として広く用いられているフラン樹脂は、熱硬化性樹脂であり、樹脂単味では常圧下3000°Cで熱処理を施してもその組織は等方質(ガラス状)で黒鉛組織とはならない。しかし、繊維と共存することにより黒鉛化する。この黒鉛化現象は、炭素化時に繊維とマトリックス樹脂との熱収縮差に起因してマトリックスに発生する応力による応力黒鉛化

であると考えられており、その応力は約400-500MPaと試算されている^{1),2)}。しかし、最近熱硬化性樹脂でも縮合系高分子ポリオキサジアゾールは、熱処理時に加圧しなくても黒鉛組織が出現することが報告³⁾されている。このことは、熱硬化性樹脂の黒鉛化にはその構造単位の配向が重要な役割を担っていることを示唆している。樹脂あるいは炭素を配向させる過程としては、大きく分けて樹脂硬化時、炭素化時ならびに黒鉛化時の3つが考えられる。樹脂は、硬化過程において重合あるいは縮合し、分子量が増加する。この時、架橋構造を作ると配向度は低下する。また炭素化過程は、分子構造が大きく変化する過程であると推察されるが、炭素化時に一度架橋構造が形成されると、通常配向度の低い炭素となると考えら

東京工業大学 工業材料研究所：〒227 横浜市緑区長津田4259

* 東京工業大学 工学部 無機材料工学科：〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

れる。すなわち炭素化時に加圧し、分子配向させることができれば、黒鉛構造の発達に効果的であると考えられる。今までに全温度域で加圧した報告⁴⁾はある。しかし、熱硬化性樹脂の黒鉛化と応力あるいはその過程との関係についての報告は筆者の知る限りでは、稲垣らによる熱処理温度の異なるガラス状炭素前駆体の黒鉛化の研究のみである^{5)~7)}。本研究では、ホットプレスを用い、フラン樹脂の加圧による黒鉛化過程を圧力・温度域と対応づけて検討した。

2. 実験方法

2.1 樹脂

フルフリルアルコール初期重合体としてヒタフラン 302〔日立化成(株)〕を用いた。それに硬化剤 A 3(パラトルエンスルホン酸)を 1 重量%添加し良く攪拌した後、内径約 15.8mm のポリエチレン容器に入れ高さ約 6mm とした。室温にて 1 週間硬化保持した後、100°C の乾燥器中にて 1 日保持して硬化させた。一部は室温のみで硬化させ、室温において 82 MPa で加圧した。これらを、平行に研磨しホットプレス試料とした。

2.2 ホットプレス

試料を内径 16 mm の黒鉛ダイスに入れ、3 つの温度

域すなわち樹脂硬化時、炭素化時、炭素化後 (1000 - 2100°C) の温度域で 2-82 MPa の圧力をかけた。昇温速度は 1000°C までは 7°C/min とし、それ以上 2100°C までは 15°C/min とした。なお、フラン樹脂単味の常圧での熱膨張ならびに熱重量減少の測定結果⁸⁾より、炭素化温度域を 350-900°C と考え、炭素化加圧温度域を 400-1000°C と決定した。圧力は、本実験に先だって行なった RT-2100°C 温度域での加圧予備試験から、2100°C ホットプレス後の黒鉛組織の発達が顕著になる 16 MPa ならびに装置の制約から 2-82 MPa とした。

雰囲気は真空とし、一部比較のためアルゴンガス雰囲気で行なった。

加圧の有無にかかわらず、すべての試料を 2100°C までホットプレスダイス内で熱処理した。ただし一部の試料は、1000°C までの熱処理で打切った。

ホットプレス後(熱処理温度(HTT) 2100°C)の試料は、必要に応じて黒鉛管加熱炉にてアルゴンガス雰囲気中 3000°C、30 分の熱処理を施した。これらの試料について偏光顕微鏡観察ならびに X 線パラメータの測定⁹⁾を行なった。

Fig. 1 Polarization microscopic structures under crossed nicols of furan resins hot-pressed at various temperature regions under 18MPa upto 2100°C and further heat-treated at 3000°C.

Fig. 2 Polarization microscopic structures under crossed nicols of furan resins hot-pressed at various temperature regions under 82 MPa upto 2100°C and further heat-treated at 3000°C.

3. 結 果

Fig. 1, 2 に種々の温度域において18MPa および82MPa でプレスを行なった後、ならびにこれらを3000°C で熱処理をした後の試料の組織を直交ニコル下で観察した顕微鏡写真を示す。図中に示した温度は加圧した温度域である。Table 1 に種々の温度域でのホットプレス、ならびに3000°C 熱処理に伴う試料の加圧軸方向の寸法変化、重量変化ならびにX線パラメータを示す。加圧温度域1000-2100°C (10-21系、以下同様)、圧力82MPa でホットプレスを行なった試料(10-21-82-2100試料、以下同様)は、1000°C で加圧を開始した際に試料が約30MPa で破壊し、元の形状を維持した試料が得られなかったため、以後の測定にはこの破壊した粉末状試料をそのまま使用した。アルゴンガス雰囲気下でホットプレスを行なった試料は、寸法減少が真空中で行なった試料のそれに比べて少なかった。しかし、ホットプレス後の黒鉛結晶の発達は同程度であり雰囲気による差は認められなかった。

Table 1 に示したようにホットプレス試料の重量減少率は、RT-21系では圧力の増加につれて増加する傾向が認められた。4-10系、10-21系についても同様の傾

向が認められた。しかし、RT-4系では18MPa 加圧においても82MPa 加圧においても同程度であった。加圧軸方向の収縮は、RT-21系、10-21系では圧力の増加にしたがい増加する傾向が認められたが、4-10系、およびRT-4系の18MPa と82MPa 加圧では、大きな差は認められなかった。これらの試料の黒鉛化の程度(結晶子の発達)は、RT-21系、10-21系では圧力の増加につれて結晶子径が増大し、また面間隔も減少している。RT-4系では、圧力の増加にともなって結晶子径がわずかに大きくなっているが、4-10系では、むしろ小さくなっている。一方、面間隔は、この傾向とは逆であり、4-10系ではあまり変化しないが、RT-4系ではむしろわずかに大きくなっている。

3000°C 黒鉛化処理後の試料では、RT-4系を除いてすべての系で圧力の増加とともに結晶子径の増大ならびに面間隔の減少が認められる。

また、加圧温度域についてみると、18MPa ならびに82MPa 加圧3000°C 熱処理試料では、両圧力ともRT-21系と4-10系は結晶子径が大きく、面間隔は狭い。RT-4系では、82MPa で加圧しても、その結晶子径は35A と小さくC₀ も6.87A であり、黒鉛化していないと考えられる。10-21系は、その中間に位置する。

Table 1 Weight loss, thickness shrinkage and X-ray parameters of furan resins hot pressed under various conditions and further heat-treated at 3000°C.

Temperature Region of Pressing °C	STRESS MPa	Hot - pressed		HTT 3000°C	Hot - pressed		HTT 3000°C	
		WEIGHT LOSS %	THICKNESS SHRINKAGE %	WEIGHT LOSS %	C ₀ (002) A	L _c (002) A	C ₀ (002)** or C ₀ (004) A	L _c (002)** or L _c (004) A
RT - 2100	0	43.0	18.4	43.2	6.95 ₈	23	6.90 ₈ **	39**
RT - 400	18	43.5	37.4	43.7	6.93 ₇	21	6.85 ₄ **	41**
RT - 400	82	42.7	35.1	43.0	6.95 ₈	25	6.86 ₉ **	39**
400 - 1000	18	46.0	74.2	46.2	6.84 ₁	202	6.71 ₃	>1000
400 - 1000	82	49.2	73.4	49.7	6.83 ₆	116	6.70 ₅	>1000
1000 - 2100	18	42.2	44.6	42.1	6.95 ₃	27	6.87 ₇ **	38**
1000 - 2100	82	45.5	60.6	45.2	6.94 ₈	31	6.85, 6.72**	64, 386**
RT - 2100	18	46.3	71.2	46.2	6.84 ₆	93	6.71 ₀	>1000
RT - 2100	82	50.7	77.1	50.7	6.83 ₁	205	6.70 ₆	>1000
RT - 2100	2	46.5	47.2	46.6	6.91 ₁	30	6.71 ₆	829
RT - 2100	18 *	47.1	65.5	----	6.84 ₄	72	-----	----

* Ar gas atmosphere

なお、10-21-82-2100 試料の X 線回折図形は、わずかではあるが高角側 (C₀(002)=6.71 Å) にピークを持つ複合図形を示したがこの分離は不可能であった。この試料を 3000°C で熱処理した試料 (10-21-82-3000 試料) の X 線回折図形は、明らかに複合図形となった。そこで回折線の分離を行なった後、両者について X 線パラメータを求めた。それらの値を Table 1 に示す。

RT-21-2-2100 試料では、重量および寸法変化とも RT-4-18-2100 試料と同程度であり、ホットプレス後の試料は X 線的には黒鉛成分の出現は認められなかった。しかし、RT-21-2-3000 試料では黒鉛化が進行した。

パラメータを示す。室温 82 MPa で加圧した試料は、加圧時に 11.7% もの寸法変化があるにもかかわらず、3000°C 熱処理では、RT-21-0-3000 試料のそれと同程度であった。4-10-82 HTT 1000 試料は、加圧せずに 1000°C まで熱処理した試料にくらべ面間隔が狭く C 軸方向の成長が認められ、その面間隔は RT-21-0-2100 試料に相当した。

黒鉛化した試料はいずれも、ホットプレスの加圧軸 (写真では左右方向) に対して垂直に黒鉛層面が並び、垂直方向に容易に成長する傾向が認められた。しかし、その光学顕微鏡下での偏光領域は比較的小さなドイメン (最大 100 μm 前後以下) から構成されている。

Table 2 Influence of pressing stress on thickness shrinkage and X-ray parameters of furan resins treated under various conditions.

Temperature Region of Pressing under 82 MPa °C	RT	HTT 1000°C		HTT 3000°C	
	THICKNESS SHRINKAGE %	C ₀ (002) A	L _c (002) A	C ₀ (002) C ₀ (004) * A	L _c (002) L _c (004) * A
*****	x	7.27 ₂	17	6.90 ₈	39
room temperature	11.7	-----	--	6.93 ₈	36
400°C - 1000°C	X	6.94 ₅	21	6.70 ₅ *	>1000 *

***** no pressing

Table 2 に樹脂硬化体を室温 82 MPa で加圧し、加圧せず 3000°C まで熱処理を施した試料の室温での加圧軸方向の寸法変化ならびに 3000°C 熱処理試料の X 線パラメータ、400 から 1000°C の温度域で 82 MPa で加圧し 1000°C で熱処理を打切った試料 (4-10-82 HTT 1000 試料) ならびにその 3000°C 熱処理試料、および加圧せずに 1000°C ならびに 3000°C まで熱処理した試料の X 線

4. 考 察

フルフリルアルコール初期重合体を硬化させたフラン樹脂を室温で加圧した RT-RT-82-3000 試料は、加圧時に 10% を越える変形を伴うにもかかわらず、3000°C での熱処理では黒鉛組織の発達には認められない。このことは、硬化が始まった試料では、加圧下でも室温ではその構造単位が容易には再配列し直さないことを示していると考えられる。フルフリルアルコールを常温付近で結晶化 (つまり分子を規則配列) させるには、1.5 GPa 以上の応力が必要¹⁰⁾ であり、またフラン樹脂にフェノールホルムアルデヒド樹脂を混合しフラン樹脂中に余剰の酸素を導入しても、その体積収縮量と密度は大きく変化しない¹¹⁾ ことが報告されている。このことは、樹脂硬化時に多少の重合度あるいは分子構造の違いが存在しても炭素化後の物性 (特に黒鉛化度) が大きく変わらないことを示唆している。従って、フルフリルアルコール初期重合体を重合硬化過程で配向させるには、非常に大きな応力を加えるか、薄膜に引くなどする必要があると考え

られる。10-21-18-3000試料の黒鉛化は進行していない。これに対し10-21-82-2100試料はわずかではあるが、X線的に黒鉛成分の出現が認められる。しかし、いずれも炭素化過程で加圧した試料に比べて、3000°C熱処理による黒鉛化の効果は小さい。この試料は、ホットプレス中に破壊したことを考えると、試料には82MPaに比べてはるかに大きな応力が加わっていたと推定される。すなわち稲垣らが報告している値に近い応力が局部的に加わり、これにより黒鉛化が進行したのと考えられる。ただし、この黒鉛化は、2100°Cまでの熱処理によって既におこっており、この温度域での加圧が黒鉛組織の配向に寄与していることを示している。それに対してRT-21-2-3000試料は、その圧力がたとえ低い(2MPa)試料でも層面が著しく発達することを示している。すなわち、炭素化時に圧力が加えられると黒鉛化が容易に進行し、その応力は低くても黒鉛化に効果的に作用することを示唆している。フラン環は、300°C以下では安定であり、300-400°CでC-O-C結合が開裂し始め、400°C付近から芳香族化が始まり、450°C以上で芳香族環間の架橋結合(crosslinking)が進む¹¹⁾。従って、常圧でみられるフラン樹脂の350-850°C付近での大きな収縮は、C-O-C結合の開裂ならびに芳香族化に伴うものと推察される。このことから考え、炭素化時に加圧することにより容易に黒鉛化するのは、炭素化時に芳香族環が一軸加圧されることにより、架橋結合とはならず方向性を持った結合になるためと考えられる。これは、4-10-82-1000試料(Table 2)がすでに、加圧していない試料の2100°C熱処理試料(RT-21-0-2100試料)(Table 1)と同程度の層面間隔を示していることに対応していると考えられる。この機構についての詳細は明らかではないが、ガラス状炭素の黒鉛化機構については高温での塑性変形説¹²⁾、応力による炭素層面の平滑化あるいは架橋結合の破壊説¹³⁾など幾つか提案されている。また、Fischbach¹⁴⁾はパイロカーボンの黒鉛化において、黒鉛化は歪の大きな個所(4-7%)から進行することを報告している。これらはいずれも、物質移動の難易に起因していると考えられる。炭素化時に加圧すると黒鉛化が進行するのは、加圧により架橋結合が切れ、炭素原子(あるいはベンゼン環)が移動し易くなり、容易に配列できるためと推察される。

さらに1000°C以上での加圧も、黒鉛化を促進させると推察される。しかし、1000°C以上でのみ加圧し黒鉛化を充分進行させるには、炭素化時に付加する応力に比べかなり高い応力を必要とすると考えられる。事実この応力は、500MPa以上の高い応力であることが報告¹⁵⁾されている。これは、炭素化前に比べて炭素化後は構造が

堅いためと推察される。

5. 総 括

フラン樹脂を種々の温度域でホットプレスした結果、以下の事が分った。

1. フラン樹脂を効果的に黒鉛化するには、炭素化時に加圧することが有効であり、その臨界応力は2MPa以下である。
2. 炭素化時に加圧することで層面の配向が起こり、それによって黒鉛化が促進される。
3. 1000°C以上での加圧も黒鉛化を促進するが、82MPa程度ではあまり効果がなく、黒鉛化に必要な応力は炭素化時のそれに比べてかなり大きいと予想される。
4. 樹脂の硬化開始後の加圧は、82MPaでは黒鉛化には効果的に作用しない。

文 献

- 1) 木村脩七, 安田榮一, 田中英彦, 山田恵彦, 窯協誌 **83**, 26 (1975).
- 2) 木村脩七, 田辺靖博, 高瀬進行, 安田榮一, 日化誌 **1981**, 1474 (1981).
- 3) 村上睦明, 渡辺和廣, 吉村 進, 炭素材料学会第12回年会要旨集, 1A14 (1985)
- 4) 電気化学工業(株), 特開昭 55-60013 (1981).
- 5) M. Inagaki and S. Naka, *J. Mat. Sci.* **10**, 814 (1975)
- 6) M. Inagaki, K. Horii and S. Naka, *Carbon* **13**, 97 (1975).
- 7) K. Kamiya, M. Inagaki and T. Noda, *Carbon* **9**, 287 (1971).
- 8) 木村脩七, 安田榮一, 田辺靖博, 町野 洋, 炭素材料学会第12回年会要旨集, 1B14 (1985).
- 9) 炭素材料学会編, “炭素材料入門” 炭素材料学会 (1978) pp184.
- 10) P. Andersson, *High Temp. High Press.* **12**, 655 (1980).
- 11) E. Fitzer and W. Schafer, *Carbon* **8**, 353 (1970).
- 12) W. C. Chard, R. D. Reiswig, L. S. Levinson and T. D. Baker, *Carbon* **6**, 950 (1968).
- 13) D. B. Fischbach; “Chemistry and Physics of Carbon” ed. by P. L' Walker Jr., Marcel Dekker Inc. (1971) pp 1.
- 14) D. B. Fischbach, *J. Chim. Phys.* (special issue), 121 (1969).
- 15) M. Inagaki, A. Oberlin and S. de Fonton, *High Temp. High Press.* **9**, 453 (1977).