メソフェーズピッチとポリ塩化ビニルの共熱処理 — 溶剤共存下での改質 —

持田 勲, 中村宗弘*, 光来要三

(平成2年8月6日受理)

Modification of Mesophase Pitch Through the Heat-treatment with Polyvinylchloride — Modification in the Presence of Solvent —

Isao Mochida, Munehiro Nakamura and Yozo Korai

Institute of Advanced Material Study,
Department of Molecular Science and Technology,
Graduate School of Engineering Science,
Kyushu University
Kasuga 816, Fukuoka, JAPAN

Coal Tar based mesophase pitch was heat-treated together with polyvinylchloride (PVC) in solvent at a temperature range of 265 to 400°C to prepare carbon fiber precursor pitch of better quality. Modification provoked the thermal decomposition and dehydrochlorination of PVC which initiated alkylation, alkylbridging, and condensation reactions of molecules in the pitch, but such modification increased the amount of the benzene insoluble but quinoline soluble fraction without marked rises of softening and spinning temperatures, improving the stabilization reactivity of the pitch fiber and mechanical properties of resultant carbon fiber. Accelerated oxygen up-take by modification reflecting the increase of alkyl groups and enlarged molecular size in the modified pitch may shorten the time necessary for the complete stabilization.

KEYWORDS: *Mesophase pitch, Polyvinylchloride, Modification, Carbonization, Carbon fiber*

1. 緒 言

コールタールや流動接触分解残油(FCC-DO)を原料として、メソフェーズピッチを経てピッチ系高性能炭素繊維を製造する技術開発が日本を中心に強力に進められているが、メソフェーズの価格、物性ともに必ずしも満足できる水準に達していない^{1), 2)}。なかでもメソフェー

ズピッチの収率、紡糸性と不融化反応性、および生成繊維強度の向上が依然大きな課題である。筆者らは先に紡糸用のコールタール系等方性ならびにメソフェーズピッチのきわめて低い不融化反応性がピッチの高い芳香族性に起因すると考え、ポリ塩化ビニル(PVC)から調製した脂肪族性ピッチを混合することで、紡糸、不融化反応性あるいは炭素繊維強度が改善できることを報告した³⁾。つまりピッチの組成を変更することによりピッチの特性を改善することを試みた。しかし、ピッチの混合による改善では、紡糸用ピッチの大部分は原ピッチから構成されているので、その改善幅は大きくない。したがって原

九州大学機能物質科学研究所：〒816 春日市春日公園6-1

*九州大学総合理工学研究科，分子工学専攻：〒816 春日市春日公園6-1

ピッチを構成する分子群そのものの構造を改善することが望ましい。

本研究ではメソフェーズピッチを構成する分子の構造を修飾し、ピッチの物性を改善することを目的として、ピッチとPVCの共熱処理を試みた。PVCは200℃付近から脱塩化水素を伴って、ピッチ化し始めるが⁴⁾、その際、形成される熱分解中間生成物により、ピッチを構成する芳香環へのアルキル化、アルキル鎖架橋、塩化水素が酸触媒として作用する縮合反応が進行すると期待される。一方、メソフェーズピッチは、この温度域では熱的に安定であるので、PVCあるいはその派生物との反応のみにより改質されよう。また、粘度がきわめて高いメソフェーズピッチの軟化点付近では、反応を均一に進行させるためには、適切な溶媒の使用が望ましいと考えられるので、溶剤共存下でのメソフェーズピッチの改質反応を試みた。

2. 実験

2.1 試料

使用した石炭系メソフェーズピッチの性状をTable 1に示した。同ピッチは、異方性含有率90%，軟化点252

Table 1 Some properties of modified mesophase pitch with PVC.

Pitch	Modification			Pitch properties				
	solvent	PVC (°C)	HTT (°C-h)	S.P. (°C)	H/C	Solubility (wt%) Spin.		
						BS	BI-PS	PI
Parent	—	—	—	252	0.49	35	19	46
MMP-1	—	0.5	340-1	264	0.49	27	22	51
MMP-2	T	0.5	370-1	258	0.50	33	19	48
MMP-3	T	3	370-1	258	0.51	26	25	49
MMP-4	T	5	340-3	256	0.53	28	21	51
MMP-5	T	5	340-5	258	0.50	16	34	50
MMP-6	T	5	370-1	257	0.51	25	26	49
MMP-7	T	5	370-3	260	0.51	22	25	53
MMP-8	T	5	400-1	258	0.52	25	25	50
MMP-9	T	5	400-2	272	0.50	11	28	61
MMP-10	T	10	370-2	287	0.48	7	34	59
MMP-11	F	5	300-3	256	0.50	20	32	48
MMP-12	D	5	265-3	230	0.52	40	18	42

Solvent (T: Tetralin F: Fluorene D: Dimethylnaphthalene)

S.P.: Softening Point

Spin.: Spinnability (E: Excellent, G: Good, P: Possible, I: Impossible)

℃，元素分析から求まるH/C値は0.49であった。ピッチの溶解度は、ベンゼン可溶分(BS)35%，ベンゼン不溶—ピリジン可溶分(BI-PS)19%，ピリジン不溶分(PI)46%であった。添加剤に使用したポリ塩化ビニル(PVC)は、平均重合度1400の市販品を使用した。

2.2 PVC添加による改質メソフェーズピッチの調製

2.2.1 溶媒を用いない方法

500 ml のセパラブルフラスコに、石炭系メソフェー

ズピッチ70gを計りとり、窒素雰囲気下、5℃/minで370℃まで昇温して保持した。ピッチが完全に熔融した後、攪拌しながら、PVCを所定量(0.5 wt%)添加混合して、1時間反応させた。

2.2.2 溶媒を用いる方法

500 ml セパラブルフラスコに、石炭系メソフェーズピッチ70g，溶媒(テトラリン，フルオレン，ジメチルナフタレン)70gを計り取り，窒素雰囲気下，10℃/minで211℃まで昇温し，30分攪拌した後，PVCを所定量(0.5～10 wt%)添加混合して攪拌した。溶媒がテトラリンの場合，常圧蒸留により溶媒を留去した後，340～400℃まで昇温し，1～3時間攪拌した。溶媒がジメチルナフタレン，または，フルオレンの場合，それぞれ265℃または300℃まで昇温し，3時間攪拌した後，常圧蒸留により溶媒を留去した。

2.2.3 モデル化合物を用いての反応

ガラス製反応管に，アントラセン4.5g，9-メチルアントラセン4.5g，PVC 0.45g (5 wt%)計りとり，窒素雰囲気下，5℃/minで，360℃まで昇温し，100分間攪拌した。得られた粘調黒色固体を生成物として，回収した。

2.3 メソフェーズピッチの分析

原料および改質ピッチの軟化点，溶解度，元素分析，FT-IR，FD-MS測定を行った。軟化点は，加熱ステージを用い偏光顕微鏡(Leitz)により観察した。溶解度は，ベンゼン(B)，ピリジン(P)を溶媒として用い，ソックスレー抽出により求めた。メソフェーズピッチをKBr錠剤法によりFT-IR(JEOL JIR-100)を測定した。BS成分およびBI-PS成分を，CDCl₃あるいは，C₅D₅N溶媒として用い，テトラメチルシラン(TMS)を内部標準として，¹H-NMR(Varian VXR-400)を測定した。また，BS成分を溶媒として用い，緩和促進剤としてアセチル酢酸クロム(Cr(acac)₃)を溶媒0.5 mlに対して，6 mgの割合で添加し，¹³C-NMR測定を行った。また，BS成分についてはFD-MS(JEOL JNS-DX 303)を測定した。

2.4 メソフェーズピッチの紡糸

PVC添加により改質したメソフェーズピッチを，窒素ガス加圧式単孔熔融紡糸器(L/D=0.4/0.4 mm)を用い，所定の温度(350～390℃)において，紡糸圧1.1 kg/cm²，巻取り速度400～600 m/minで紡糸した。

2.5 ピッチ繊維の不融化および炭化

ピッチ繊維を，空気雰囲気下，5℃/minで230，250，270℃まで昇温し，75 min～20 h保持し不融化処理した。その後，不融化糸を窒素雰囲気下，10℃/minで600℃まで昇温し，1時間保持し炭化した。さらに，アルゴン雰囲気下，10℃/minで1300℃まで昇温し，1時間

保持して炭素繊維とした。不融化の完了は、600℃で炭化した繊維を樹脂に埋め込み、研磨した後、偏光顕微鏡で観察し、繊維間の融着の有無により判断した。また、得られた不融化繊維を元素分析し、酸素の取り込み量を求めた。

2.6 炭素繊維の強度測定

25mmの単繊維を、引張試験機で15～20本測定し、その平均値より強度、伸度、弾性率を求めた。

3. 結 果

3.1 改質メソフェーズピッチの物性

改質の反応条件および改質メソフェーズピッチの性状を原料の石炭系メソフェーズピッチと比較して Table 1 に示した。PVC を添加して加熱処理すると (MMP-1), わずか 0.5 wt% であるにもかかわらず, BI 成分が増大し, 生成ピッチの紡糸は不可能になった。原料メソフェーズピッチの軟化点が高く, 改質温度が高いため, PVC のみを添加すると, 反応が不均一に進行し, 過縮合した BI 成分が生成したためと思われる。

そこで, 溶媒として, テトラリン, フルオレン, ジメチルナフタレンを用い, PVC を分散させることにより, 反応を均一に進めることを試みた。テトラリンを溶媒として PVC を 0.5, 3, 5, 10 wt% 添加して, 70℃ で分散溶解させた後, 所定の温度で反応を行った (MMP-2, 3, 6, 10)。PVC 5 wt% 添加まで (MMP-2, 3, 6) は, 軟化点は 258℃ で, ほとんど変化がなく, 元素分析から求まる H/C 値もほとんど変化なかった。しかし, ピッチ

の溶解度では, BS 量の減少, BI-PS 量の増大が顕著であり, PVC の添加量とともにその変化が大きくなる。

一方, PI 成分は, ほとんど増加しなかった。しかし, PVC を 10 wt% 添加 (MMP-10) すると, 軟化点は, 287℃ へ上昇し, PI 成分も増加した。

テトラリンを溶媒とし, PVC を 5 wt% 添加した場合の, 最適温度, 時間を探索した (MMP-4～9)。反応温度は, 原料ピッチが溶融して, 攪拌が可能な 340℃ を最低温度, ピッチの炭素化が進行し始める 400℃ を最高温度とし, その中間の 370℃ と 3 水準とした。反応時間は, PVC の脱塩化水素反応が終了する時間を最短時間とした。熱処理中の排出ガスを水トラップに導入し, その水を PH 試験紙で検査し, PVC の脱塩化水素反応の終了を確認した。排出ガスのトラップ水が中性となるには, 370℃ では 1 時間, 340℃ では 3 時間を要した。反応条件の最も厳しい 400℃ で反応を行った MMP-9 を除いて, 改質による軟化点の上昇はほとんど見られなかった。ピッチの溶解度では, BS 成分が減少し BI-PS 成分が増大したが, PI 成分はほとんど増加しなかった。

フルオレンとジメチルナフタレンを溶媒とした改質についても検討した。フルオレンを溶媒として用いると, BS 成分が BI-PS 成分へと変化する高分子化が認められた。一方, ジメチルナフタレンを溶媒とした改質ピッチでは, 原料ピッチと比較して軟化点が低下し, 高い溶解度を示し, 異方性含有率は原料ピッチの 90% から 80% に低下した。

原料ピッチおよび改質したメソフェーズピッチの BS 成分および BI-PS 成分の ^1H - および ^{13}C -NMR による

Table 2 Hydrogen and carbon distributions of BS and BI-PS fractions.

Sample	^1H -NMR (%)				^{13}C -NMR ¹⁾ (%)						fa ²⁾
	Haroma	Halpα	Hbβ	Hgα	A1	A2	A3	A4	A5	A6	
Parent BS	83.9	11.0	4.5	0.7	5.6	8.1	13.8	69.5	2.0	1.1	0.97
BI-PS	84.3	12.9	2.9	0							
MMP-6 BS	81.2	12.1	5.4	1.3	5.5	8.7	9.5	71.2	3.7	1.4	0.95
BI-PS	79.8	14.3	4.8	1.2							
MMP-7 BS	82.8	11.5	5.0	0.8	5.9	7.2	11.8	72.6	1.3	1.3	0.98
BI-PS	85.3	11.2	2.8	0.7							
MMP-11 BS	88.1	7.7	3.5	0.7	5.3	7.3	13.3	72.2	1.0	0.9	0.98
BI-PS	87.9	9.2	2.8	0							

1) Carbon identification

Aromatic carbon

A1: internal benzonaphthenic carbon,

A2: substituted carbon,

A3: outer quarternary carbon,

A4: unsubstituted carbon,

Aliphatic carbon

A5: methylen carbon,

A6: methyl carbon,

2) Carbon aromaticity

水素、炭素の分布を Table 2 に示した。MMP-6 は、原料ピッチに比べ、fa 値が低くなっており、脂肪族水素が増加している。しかし、反応時間を長くしたMMP-7 は、fa 値が高くなり、導入された脂肪族側鎖が減少している。MMP-11 は、Haro が増加して、fa 値が高くなり、高分子化も進行していると考えられる。

改質した MMP-6, 7, 11 の IR スペクトルを原料メソフェーズピッチと比較して、Fig.1 に示した。原料ピッチに比べて、MMP-6 は、脂肪族側鎖に由来する 1440 cm^{-1} および 2920 cm^{-1} のピークが顕著に増えている。しかし、反応時間を長くした MMP-7 では、導入された脂肪族側鎖がやや減少している。よりマイルドな条件下で反応させた MMP-11 では、 2920 および 1440 cm^{-1} の脂肪族側鎖のピークが増加している。

原料ピッチと改質した MMP-6, 7 の BS 成分の FD-MS スペクトルを Fig.2 に示した。いずれも分子量 350

Fig. 1 IR spectra of parent and modified mesophase pitches.

a) parent mesophase pitch,
b) MMP-6, (c) MMP-7, (d) MMP-11

Fig. 2 FD-Mass spectra of BS fractions of mesophase pitches.

a) parent mesophase pitch,
b) MMP-6, (c) MMP-7

～700に連続したピークを有しており、最大のピークは分子量450であった。改質によりBSは減少するが、改質後もBS分として残存している成分の分子量分布は、ほとんど変化なかった。

アントラセンと9-メチルアントラセンの1:1の混合物をモデル混合物としてPVCと反応させたところ、粘調の黒色固体が得られた。その固体は、全量ベンゼンに可溶であった。FD-MSにおける分子量178と192のピークは、それぞれ未反応のアントラセンと9-メチルアントラセンのピークである。分子量206に9, 10-ジメチルアントラセンのピークが見られる。また、分子量354, 368, 382にアントラセンの2量体、アントラセンと9-メチル

アントラセンの共重合体、9-メチルアントラセンの2量体のピークがわずかながら見られる。つまりPVCを添加した熱処理により、メチル化と重合が同時に進行したことが示される。

3.2 メソフェーズピッチの紡糸性と不融化

原料のメソフェーズピッチは、350～360℃できわめて良好な紡糸性を示した。PVCを直接添加したMMP-1の溶融紡糸では、ノズルからの吐出が不均一であり、紡糸不可能であった。過縮合した成分が連続紡糸を妨げたものと思われる。

溶媒を用いたPVC添加改質ピッチは、反応条件の厳しいMMP-7, 9, 10を除いては、350～360℃で非常に良好な紡糸性を示した。MMP-7, 9, 10は、最適紡糸温度が380～390℃と高く、発泡したため、しばしば糸切れし、紡糸を継続できなかった。原料および改質したピッチより得たピッチ繊維の不融化完了時間をTable 3に示した。270℃の高温不融化において、改質ピッチMMP-4, 7, 9, 10, 11では、原料のメソフェーズピッチより不融化時間がわずかながら短縮できた。230℃の低温不融化では、不融化時間がさらに顕著に短縮され、原料ピッチの不融化時間の60～80%にできた。

Table 3 Time required for sufficient stabilization.

Sample	Stabilization Temperature		
	230℃	250℃	270℃
Parent	20h	6h	90min
MMP-6	16h	4h	90min
MMP-11	12h	3h	75min
MMP-12	—	—	>90min
MMP-2, 6, 8	—	—	90min
MMP-7, 9, 10, 11	—	—	75min

原料およびMMP-6, 11を230℃, 270℃で不融化したときの酸素の取り込みをFig. 3およびFig. 4に示した。230℃の不融化では、改質により酸素の取り込み速度が速くなり、また不融化に必要とする酸素量が減少した。一方、270℃の不融化においては、見かけ上、酸素の取り込み速度が遅くなり、不融化に必要な酸素取り込み量は著しく減少した。

3.3 生成炭素繊維の物性

改質反応条件のシビアなMMP-5, 7, 9, 10より得られた炭素繊維には、繊維内に空隙が生じており、高強度が期待できないので強度測定は行わなかった。原料とMMP-4, 6, 8, 11より得られた炭素繊維の引張強度、

Fig. 3 Oxygen up-take profiles during the stabilization.
stabilization conditions: 5°C/min-230°C
○: parent mesophase pitch,
□: MMP-6, △: MMP-11

Fig. 4 Oxygen up-take profiles during the stabilization.
stabilization conditions: 5°C/min-270°C
○: parent mesophase pitch,
□: MMP-6, △: MMP-11

伸度、弾性率をTable 4に示した。紡糸、不融化、炭化等の工程が必ずしも最適化されているとはいえないが、共熱処理の効果が認められる。

低温不融化の方が強度、伸度、弾性率の全てにおいて高い値を示した。270℃で不融化したMMP-4, 6は引張強度が改質により原料の1.2GPaから1.6GPaと向上した。また、230℃で不融化したMMP-6は、引張強度

Table 4 Mechanical properties of carbon fiber.

Sample	Stabilization		Tensile Strength (GPa)	Elongation (%)	Young's Modulus (GPa)
	Temp. (°C)	Time (h)			
Parent	270	2	1.2	0.8	150
	230	22	1.5	0.9	170
MMP-6	270	2	1.6	0.9	180
	230	18	2.5	1.3	200
MMP-11	270	1.75	1.4	0.8	150
	230	14	1.4	0.9	160
MMP-4	270	2	1.6	0.9	170
MMP-8	270	2	1.2	0.9	130

が原料の1.5GPaから2.5GPaに、伸度が0.9%から1.3に、弾性率が170GPaから200GPaへと向上した。つまり改質により引張強度、伸度、弾性率が向上することがわかった。

4. 考 察

コールタール系メソフェーズピッチとPVCを溶媒中共熱処理することにより、軟化点をあまり上昇することなく、ピッチ中のBS成分をBI-QS成分に転換できた。その結果、円滑な紡糸を維持しつつ不融化反応性、繊維の強度および伸びが向上できた。本共熱処理はメソフェーズピッチの改善に有効である。共熱処理では、PVCは以下のような機構でメソフェーズピッチ構成分子の構造および組成を変化させたものと推定される。

- 1) PVCの脱塩化水素反応で生じる塩化水素、塩素ラジカルがメソフェーズピッチ構成分子の縮合を促進し、分子量を増大させる。
- 2) PVCの熱分解により生じたアルキルラジカル⁴⁾がメソジェン分子に付加、もしくは置換、さらにメソフェーズピッチ構成分子を架橋する。
- 3) PVCより生成したポリエンがメソフェーズピッチ構成分子に付加し、さらにポリエンが環化し、より大きな芳香環を形成する。
- 4) PVCから、ポリエンを経て形成された、脂肪族性の高いPVCピッチがメソフェーズピッチと混合、組成を変える。

適切な条件での共熱処理を施せば、上述のような反応がおこり、たとえばメソフェーズピッチのBS成分の分子量が増大して溶解度が減少し、BI成分となるが、同時にアルキル化もおこるためキノリンには可溶にとどまり、その結果BI-QS成分が増大したものと考えられる。このため、メソフェーズピッチは共熱処理後でも、100%異方性組織を維持しつつ、重質化されるが、依然高い紡糸性を保ち、同時にピッチ繊維の不融化反応性が向上

したものと思われる。

ピッチの不融化は、不融化反応温度に対応して、酸素架橋、酸素化、酸化脱水素およびこれらの反応によってもたらせる分子量の増大により、達成されると考えられている⁵⁾。こうした不融化の反応を促進するには、酸化反応性の高い官能基の導入と^{6), 7)}、芳香環の拡大あるいは高分子化が適切と考えられる。PVCとの共熱処理により、ピッチ中のアルキル基が増強されて、酸化反応性が向上し、構成分子の芳香環の拡大あるいは高分子化により不融化の達成が容易になるためと推定される。ところで、230°Cでの不融化では、PVCとの熱処理により酸素の取り込みが速くなり、同時に必要酸素量が減少し、不融化時間が短縮されたのに対して、270°Cでの不融化では、酸素取り込み速度が減少したにもかかわらず、不融化時間が短縮できた。不融化の際、酸素がピッチに捕捉されるかどうかは不融化温度により、低温ではおもに酸素付加反応が、高温ではおもに脱水素の高分子化が顕著になることが知られている⁵⁾⁻⁷⁾。本研究のピッチでも、高温の不融化では脱水素の高分子化が進み、少量の酸素摂取で不融化が完了したものと思われる。

いずれにしてもメソフェーズピッチ中のアルキル基は酸化反応にも酸化的脱水素に対しても高い反応性を示す。

共熱処理したメソフェーズピッチから調製した炭素繊維は原ピッチから調製した繊維に比較してわずかではあるが高い強度、弾性率、延びを示した。これらの繊維物性に影響因子は少ないので、その理由は特定できないが、共熱処理によりメソフェーズ構成分子が架橋高分子化したことが理由のひとつとして挙げることができよう。

本研究において共熱処理の最適条件を見出したといえないので、さらに詳細な研究によりより優れたメソフェーズピッチが共熱処理で調製できるものと期待される。

文 献

- 1) 伏見隆夫, “炭素素原料の有効利用V”, (CPC研究会編), P. 163 (1987)
- 2) 本田英昌, 小林和夫, “ハイテク炭素材料”, (図書印刷), P. 27 (1987)
- 3) I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai and T. Matsumoto, *J. Materials Sci.* **24**, 57 (1989)
- 4) 大谷杉郎, 真田雄三, “炭素化学工学の基礎” (オーム社) P. 108 (1980)
- 5) I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai and T. Matsumoto, *J. Materials Sci.* **25**, 76 (1990)
- 6) I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai and T. Matsumoto, *Chem. Lett* **1987**, 2279
- 7) I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai and T. Matsumoto, *J. Materials Sci.* **24**, 2191 (1989)