論文

ピッチ混合による メソフェーズピッチ繊維の不融化促進

持田 勲, 光来要三, 東 朱美, 北嶋栄二*

(平成2年10月22日受理)

Blending of Mesophase Pitches to Enhance Their Stabilization Reactivity

Isao Mochida, Yozo Korai, Akemi Azuma and Eiji Kitajima*

Institute of Advanced Material Study, Kyusyu University 86,
Kasuga 816, Japan

* Osaka Research Laboratory Koa Oil Co., Ltd.
Takaishi-shi Osaka 592, Japan

A mesophase pitch of low stabilization reactivity because of highly condensed structure was blended to enhance the stabilization reactivity with some mesophase pitches of higher reactivity which carry more amount of naphthenic and methyl groups. The blending of the latter pitches in 30–50% improved the spinning properties and shortened the time required for the stabilization. The rate of oxygen up-take in the stabilization of the blended pitch was same to the average one of two component pitches, however, the amount necessary for the complete stabilization was smaller than the averaged one.

The pitches were dissolved well each other without significant reactions between them to reduce the viscosity of fused pitch. The blended pitches appeared to be oxidized independently to up-take oxygen, however, the sufficient stabilization of the pitch of lower reactivity was achieved when the partner of higher reactivity was enough stabilized. The mesogen molecules in the more reactive mesophase pitch which is stabilized earlier may inhibit softening of the whole blended mesophase pitch including not-sufficient stabilized mesogens in the less reactive mesophase pitch. Significant amount of additives is necessary in such a mechanism of the stabilization enhancement because the mesogens of lower reactivity should be surrounded by those of higher reactivity.

KEYWORDS: Mesophase pitch, Stabilization, Pitch Blend

1. 緒 論

メソフェーズピッチからの高性能炭素繊維製造が広く

研究されているが、生成炭素繊維の性能向上とコストダウンが課題として残されている。不融化時間の短縮はコストダウンに有効なアプローチのひとつである。メソフェーズピッチの不融化はピッチを構成するメソジェンが酸化あるいは酸化縮合することによって達成される^{1),2)}。そこでこれまでメソフェーズピッチにPVCピッチを混合して、不融化時間を短縮することが試みられ、ナフテ

九州大学機能物質科学研究所：〒816 春日市春日公園6-1

* 興亜石油(株)大阪研究所：〒592 大阪府高石市高砂2-1

Table 1 Properties of mesophase pitches.

	AP [%]	SP [°C]	H/C	TS [%]	TI-PS [%]	PI [%]
MP-P2	100	265	0.53	20	18	62
MP-P3	100	235	0.56	49	6	45
MP-Na	100	240	0.62	45 (BS)	11 (BI-PS)	44
MP-C9	100	230	0.75	80	20	—

AP: Anisotropic percent

SP: Softening point by Hot stage

TS: Toluene soluble, TI-PS: Toluene insoluble pyridine soluble,

PI: Pyridine insoluble

ン基やアルキル基が導入されることによって不融化が促進されたことが報告されている²⁾⁻⁵⁾。一方、メソフェーズピッチの分子量を増加することで不融化時間を短縮できると期待できるが、そのために調製条件を厳しくすると、構成分子の芳香族化が進み、軟化点は上昇するが酸化反応性は逆に低下することが認められた⁶⁾。

本研究では高芳香族性で不融化反応性の低いメソフェーズピッチにナフテンあるいはアルキル基を多数有するメソフェーズピッチを混合して、不融化反応の促進を試みた。筆者らはこれまでに不融化反応性のきわめて低い石炭系メソフェーズピッチに PVC (ポリ塩化ビニル) から調製した等方性ピッチを混合して不融化反応が促進できることを報告したが²⁾⁻⁴⁾、今回は 2 種の不融化反応性の異なるメソフェーズピッチを混合して紡糸性、不融化反応性の改善を計るものである。ここでは不融化反応性の高いピッチの構成分子が容易に酸化されて、混合ピッチ全体の不融化反応のトリガーとなることを期待している。

2. 実験

2.1 試料

本研究で用いたメソフェーズピッチの物性を Table 1 に示す。高芳香族性の石油系メソフェーズピッチ (MP-P2) にアルキル側鎖の多い石油系メソフェーズピッチ (MP-P3)、およびナフタレンから HF/BF₃ を触媒として調製したナフテン環の多いメソフェーズピッチ (MP-Na⁷⁾)、メチル側鎖を多数有する C9 単環芳香族化合物をホルムアルデヒドと縮合させたのち熱処理により調製したメソフェーズピッチ (MP-C9^{8), 9)}) を添加した。

2.2 メソフェーズピッチの混合法

それぞれのメソフェーズピッチを粉碎し、任意の割合で混合した後、パイレックス管中に入れ、縦型電気炉を用い、5°C/min で 340°C まで昇温し、同温度で 30min、400rpm で溶融状態でかくはん混合した。

2.3 紡糸および不融化

0.3mmφ のノズルを用い、吐出圧 1.1 atm、巻取り速度 400 rpm (120 m/min) の条件下で直径約 10 μm のピッチ繊維が紡糸できる紡糸粘度 400 poise に紡糸温度を調整し、曳糸した。空気気流中 5°C/min で 270°C に昇温し、同温度で保持して不融化した。さらに不融化繊維を、窒素気流中 10°C/min で 600°C まで昇温し、1 時間保持し炭素繊維を得た。不融化の完了時間は、不融化時間 10 min あるいは 15 min おきにそれぞれに対応する炭素繊維をアセトンで分散させ、完全に分散できる時間と定義した。

2.4 ピッチ構造の変化

溶解度、軟化点、元素分析、NMR、FT-IR によって、ピッチの構造を比較した。

3. 結果と考察

3.1 ピッチの混合

混合ピッチの溶解度を Table 2 に示す。本研究のピッチの相溶性は良好で、混合により均質の光学組織が得られた。MP-P2 と MP-P3 の混合ピッチの溶解度、H/C 値は必ずしも加成性には従わず、混合によるピッチ間の相溶作用が推定される。例えば、トルエン可溶分 (TS) は 5/5 混合で 35% と加成性から予想される値となったが、ピリジン不溶分 (PI) は 57% と加成値より大きい。7/3 の混合では、TS 成分は少なくなり、25% となった。一方、PI 成分は、ほぼ MP-P2 単独の値と等しい。

MP-Na と MP-P2 の混合によって TS 成分は増加し、PI 成分は減少した。その傾向は MP-Na の混合割合が多いほど大きい。MP-C9 との混合では、TS 成分は増加したが、PI 成分量、H/C の変化は少ない。

3.2 紡糸、不融化

ピッチの紡糸性を Table 2 に示した。紡糸温度は MP-P2 では 350°C であるが、MP-P3 と 5/5 で混合すると 332°C、7/3 の混合で 340°C に低下した。MP-Na

Table 2 Properties and stabilization reactivity of blended mesophase pitches.

ratio	MP-P2/MP-P3		MP-P2/MP-Na			MP-P2/MP-C9	
	5/5	7/3	5/5	7/3	9/1	9/1	95/5
H/C	0.56	0.54	0.59	—	0.54	0.54	0.54
TS [%]	35	25	30	31	21	35	30
TI-PS [%]	8	15	15	12	20	6	10
PI [%]	57	60	55	57	59	59	60
Temp. ¹⁾ [°C]	332	340	330	336	347	336	343
Time ²⁾ [min]	45	60	30	45	60	50	50

1) Spinning temperature

Spinning condition: L/D=1, D=0.3mm, pressure 1.1 atm

2) Complete stabilization time

stabilization condition: temperature 270°C, heating rate 5°C/min

と混合したときも紡糸温度は低下し、5/5の混合で330°Cであった。9/1の混合では347°CでMP-P2単独の場合とほぼ同一であった。MP-C9と混合すると5%添加で343°C、10%では336°CとMP-P2単独のそれよりそれぞれ7°C、14°C低下している。MP-C9は少量の添加で混合ピッチの紡糸温度が顕著に低下することが注目される。

ピッチ繊維の不融化反応性をTable 2に示した。MP-P2単独の不融化では不融化に60minを要するが、MP-P2にMP-P3を5/5混合すると、不融化時間はMP-P3単独と等しい45minに短縮できた。一方MP-P2にMP-Naを混合すると、5/5の混合で、不融化時間は30minとさらに短縮され、7/3の混合でも45minに短縮できた。しかし、9/1の混合では効果がなく、60minとMP-P2単独と同様であった。メチル側鎖の多いMP-C9を、5% (95/5)、あるいは10% (9/1)添加すると、いずれも不融化時間は50minに短縮できた。

酸素捕捉量の変化をFig.1に示す。MP-NaとMP-P2の5/5の混合では、酸素捕捉量が270°C 30minで5.4%とMP-P2単独の4.8%と比べると増加した。この不融化が達成されたときの捕捉酸素量は、MP-P2単独の不融化完了時の酸素捕捉量5.4%と等しくなった。9/1の混合では、酸素捕捉速度も変化せず不融化完了時の酸素量も5.2%であった。MP-P2へのMP-C9添加では添加量に関係なく、不融化達成時の酸素捕捉量は50minで6.0%とMP-P2単独よりもわずかではあるが増加している。

高反応性メソフェーズピッチの添加量に比例して、ブレンドピッチの不融化反応性が向上している。

3.3 混合ピッチの構造

Table 3に混合ピッチの¹H-NMRから算出した水素分布を示す。どの混合ピッチの水素分布もほぼ加成性が

Fig. 1 Oxygen up-take profile during stabilization at 270°C.

●: MP-P2

▼: MP-Na

●: MP-P2/MP-Na=5/5

■: MP-P2/MP-C9=9/1

成り立っており、ブレンド操作によって、ふたつのピッチの構造はほとんど変わっていないことを示唆している。

MP-NaとMP-P2とを5/5混合したときのTS成分の¹H-NMRをFig.2に、¹³C-NMRをFig.3に示す。¹H-NMRの3ppm、1.8ppmにナフテン水素の特徴的なピークがあり、¹³C-NMRにも30ppm、22ppm付近にナフテン炭素と見られるCH₂のピークが見られる。これらの共鳴はMP-Naメソフェーズピッチに顕著なピークで、MP-P2にはわずかしき認められない。

Fig.4にMP-P2/MP-Na=5/5、9/1ブレンドのピッチのFT-IRチャートを示す。5/5ブレンドしたサンプルは、MP-Naピッチと同様に2930cm⁻¹の脂肪族水

Table 3 Proton distribution of blended pitches.

	MP-P2	MP-P3	MP-P2/MP-P3 5/5	MP-Na	MP-P2/MP-Na 5/5	MP-C9	MP-P2/MP-C9 9/1	MP-P2/MP-C9 95/5
Ha	72	62	61	55	64	46	64	69
H α	21	25	25	27	26	49	29	56
H β	7	12	11	15	9	6	6	4
H γ	1	1	3	4	2	0	1	1

Ha: 6–10 ppm, H α : 4–2 ppm, H β : 2–1.1 ppm, H γ : 1.1–0.2 ppm

Fig. 2 ^1H -NMR spectra of TS fraction of blended pitch.

A) MP-P2/MP-Na=5/5 B) MP-P2

Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of TS fraction of blended pitch.

A) MP-P2/MP-Na=5/5 B) MP-P2

Fig. 4 FT-IR Spectra of blended pitches.

A) MP-P2/MP-Na=5/5

B) MP-P2/MP-Na=9/1

素のピークが、 3040 cm^{-1} の芳香族水素のピークより大きく、また(880 cm^{-1} の孤立水素)/(750 cm^{-1} の4隣接水素)の比が大きくなっているのが認められる。しかし、9/1混合においてはMP-P2単独のピーク比と同じく、上記のような特徴はない。以上の結果は混合後も高反応性メソフェーズピッチの構造特徴が残ることを示唆している。

Fig.5にMP-P2にMP-C9を添加したときのFT-IRを示す。MP-C9を5%添加しても構造はほとんど変化しないことがわかる。10%添加すると 890 cm^{-1} の孤立水素のピークが 750 cm^{-1} の4隣接芳香族水素のピークより大きくなる。この孤立水素はカタ形芳香族化合物であるMP-C9に特に顕著なピーク¹⁰⁾であり、このメソフェーズピッチに酸化反応性の活性点となりえる孤立水素⁶⁾が増加したことが示唆される。

Fig.6にMP-P2/MP-Naの、Fig.7にMP-P2/MP-C9の不融化時のIRによる構造変化を示す。ともに、不融化にともない、 1442 cm^{-1} の脂肪族水素、 890 ,

Fig. 5 FT-IR spectra of blended pitches of MP-P2 to MP-C9.

A) MP-P2 B) MP-P2/MP-C9=9/1
C) MP-P2/MP-C9=95/5

Fig. 6 FT-IR spectra of MP-P2/MP-Na=5/5 blended pitch during stabilization at 270°C.

A) Original B) 15 min C) 30 min

Fig. 7 FT-IR spectra of MP-P2/MP-C9 blended pitches during stabilization at 270°C

A) MP-P2/MP-C9=9/1

B) MP-P2/MP-C9=95/5

750 cm^{-1} の芳香族水素の低下, 1700 cm^{-1} の C=O, 1280 cm^{-1} の C-O の増加がある。さらに不融化が完了したときには, 1300~1100 cm^{-1} 間の C-O ピークが幅広化する。これは, C-O の結合形態の多様化, および水素結合のためとみられる。こうした変化は MP-P2 単独の不融化時の変化と等しい⁶⁾。MP-C9 と混合した場合には 1280 cm^{-1} の C-O 伸縮振動の増加が他のピッチよりも著しく, 特に, 10% 混合したときに顕著である。

4. 結 論

縮合が進み, 炭化収率は高いが軟化点の高いメソフェーズピッチにナフテン基あるいはメチル基を多数有する酸化反応性の高いメソフェーズピッチを 30~50% 混合することによって, 軟化点を低下させ紡糸を容易にし, かつ不融化に要する時間を短縮できた。本研究の条件で 2 種のピッチを混合しても, 混合後メソフェーズピッチの溶解度はやや向上するものの, 構造は原ピッチの特徴を保持しており, 両者の間の反応はほとんど進行していないと推定される。つまり各ピッチのメソジェンが混合溶解し, 混合ピッチの熔融粘度が低下, 紡糸性が向上したと思われる。不融化反応は FT-IR から酸化反応性の高い添加ピッチに多く含まれるナフテン基, アルキル側鎖, 孤立水素がまず酸化される⁶⁾。不融化に要する時間に加成性が成立することは, 容易に不融化されるピッチが不融化されると, 反応性の低いピッチは単独では十分に酸化されていない状況でも不融化が達成されることを意味している²⁾。一方, 混合ピッチの不融化達成時の酸素量は, 不融化の必要酸素量が少ない方のピッチの値に左右

される。不融化時酸化反応性の異なるピッチ間で一部酸化結合が進んでいるためと推定される。反応性の高いピッチを10%混合しても不融化反応にほとんど変化がなかったことから反応性の高いピッチがかなり高い割合で反応性の低いピッチの周囲に位置することが必要で、不融化反応のトリガーとして酸素を活性化し酸化を促進することはないようである。

文 献

- 1) T. Kasuh and H. Marsh, 18th Binneal Conference Extended Abstracts (1977), 626
- 2) I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai and T. Matsumoto, *J. Mater. Sci.* **25**, 76–82 (1990)
- 3) I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai and T. Matsumoto, *J. Mater. Sci.* **23**, 670–677 (1988)
- 4) I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai and T. Matsumoto, *Chem. Letters* 2279–2282 (1987)
- 5) I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai and T. Naito, *J. Mater. Sci.* **23**, 678–687 (1988)
- 6) I. Mochida, Y. Korai, A. Azuma, M. Kakuta and E. Kitajima, *J. Mater. Sci.* in press.
- 7) I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, Y. Sakai and S. Fujiyama, *Carbon* **28**, 311 (1990)
- 8) 野田光則, 柳田和宏, 楯一 仁, 第16回炭素材料学会年会要旨集 (1989) 26
- 9) 柳田和宏, 佐々木照彦, 吉田 肇, 楯 一仁, 第16回炭素材料学会年会要旨集 (1989) 38
- 10) I. Mochida, Y. Korai, A. Sakanishi, K. Yanagida, M. Noda and K. Tate, Abstract of International Symposium on Carbon (1990) 50

第28回炭素材料に関する夏季セミナーテキスト頒布のご案内

B5版 94頁

1部 3,090円 (送料, 消費税込)

主 題: 炭素の構造制御と材料設計

1. 炭素化反応設計へのアプローチ
— 基礎化学の立場から
真田雄三 (北大工)
2. 物理屋の目からみた炭素材料
菱山幸有 (武蔵工業大)
3. 気相成長炭素繊維とその層間化合物
遠藤守信 (信州大工)
4. 最先端材料としてのアモルファス
増本 健 (東北大金研)
5. 高分子化合物を原料とした新しい
黒鉛材料の設計
村上睦明 (松下技研)

6. 炭素系複合材料の新展開

小島 昭 (群馬高専)

7. ピッチ系炭素材の材料設計

松村雄次 (大阪ガス)

8. 最近のガラス状カーボン材

浴永直孝 (東海カーボン)

ご希望の方は, 書名, 申込者名, 所属, 送付先住所, 電話番号を明記の上, 学会事務局まで書面にてお申込下さい。折り返し現品に納品書・請求書を添え発送いたします。

炭素材料学会事務局

〒113 東京都文京区湯島2-16-13

斉藤ビル