HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	炭素繊維用エアーブロンピッチの構造と性能評価
Author(s)	山口, 千春; 松好, 弘明; 水取, 重司 他
Citation	炭素, 1994(163), 124-132 https://doi.org/10.7209/tanso.1994.124
Issue Date	1994-07-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79396
Rights	著作権は炭素材料学会にある、利用は著作権の範囲内に限られる
Type	journal article
File Information	Tanso 163 124-132.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

炭 素 *TANSO* **1994** [No.163] 124-132

論 文

炭素繊維用エアーブロンピッチの構造と性能評価

山口千春，松好弘明，水取重司*，
馬場澄子**，熊谷治夫***，真田雄三***

(平成6年1月20日受理)

Structure and Characterization of Air Blown Pitch as a Carbon Fiber Precursor

Chiharu Yamaguchi, Hiroaki Matsuyoshi, Juji Mondori*,
Sumiko Baba**, Haruo Kumagai*** and Yuzo Sanada***

Torishima Works Osaka Gas Co., Ltd.,
Osaka 554, Japan
*Research & Development Center Osaka Gas Co., Ltd.,
Osaka 554, Japan
**Fundamental Research Laboratories Osaka Gas Co., Ltd.,
Osaka 554, Japan
***Faculty of Engineering Hokkaido University,
Sapporo 060, Japan

The isotropic pitches as the materials for carbon fibers were prepared from various tars. The quality of the material pitches was evaluated by observing fiber continuity, infusibility in the processing and strength of the product fibers. The pitches were also characterized by means of elemental analysis, solvent fractionation analysis, NMR and ESR spectroscopies. It was confirmed that pitches with higher spin concentrations, larger aliphatic carbon amounts and higher mobilities show higher qualities. The desirable condition of the air-blowing reaction was found to be at lower temperature and pressure.

KEYWORS: *Isotropic pitch, Carbon fiber, NMR, ESR, Air-blowing reaction*

大阪ガス(株)酉島製造所: 〒554 大阪市此花区酉島5-11-151
* 大阪ガス(株)開発研究所: 〒554 大阪市此花区酉島6-19-9
** 大阪ガス(株)基盤研究所: 〒554 大阪市此花区酉島6-19-9
*** 北海道大学工学部: 〒060 札幌市北区北13条西8丁目

1．緒　言

汎用の炭素繊維は高い摺動性，断熱性，導電性等の特性を持ち，優れた産業用素材として広く利用されている。炭素繊維には，汎用のものと高強度高弾性繊維に大別される。前者は後者に比べ引張強度および弾性率が劣り品質は低いが，価格は圧倒的に安価であり，断熱材やセメント強化材等に大量に使用されている。炭素繊維を

製造する際の紡糸性，紡糸後の繊維の不融化特性および焼成後の繊維の強度等の炭素繊維の性能は原料ピッチの性状に強く影響される。高性能の炭素繊維の原料となるメソフェーズピッチについては，ピッチの紡糸性と固体^{1}H-NMR法により求めたスピン－格子緩和時間で表せるピッチ分子の運動性との関係が報告[1]され，不融化工程における酸素との反応性からピッチ中の脂肪族構造を加味しかつ芳香族性が相対的に高いピッチを選択すれば，紡糸性，不融化性および繊維強度について高い性能を有する繊維を製造することができるという報告[2),3)]がある。しかし，汎用の等方性ピッチについては紡糸特性，繊維の特性と原料ピッチの性状との関係は必ずしも明確ではない。

等方性炭素繊維製造用ピッチの製法の一つにエアーブロウイング法がある。エアーブロウイング法は加熱した石炭系または石油系の原料に空気を吹き込み，原料の軟化点を上昇させて等方性ピッチを得る方法であり，紡糸性低下の原因となる高重合度物質を生成することなく原料の軟化点を炭素繊維原料として使用可能なまでに上げることのできる反応として知られている[4]。この方法は，操作が簡単である反面，工程中に起こっている化学反応が非常に複雑で不明な点が多いため，炭素繊維の原料として高品質の等方性ピッチを安定して製造する面から問題が解決しているとはいえない。エアーブロウイング反応の初期段階での構造変化についてはNMR, IR等を用いた研究が報告されており，原料ピッチの芳香族環に対してα位の炭素が酸素によって攻撃され，生成したブロンピッチ中にカルボニル基，エーテル基およびアルデヒド基が増加することが確認されている[5)-7)]。一方，GPC分析および溶剤分析から，エアーブロウイング反応では酸素により原料ピッチの脱水素反応が促進され，ビフェニル型の結合により重合が進行することと，生成ピッチ中への酸素の取り込みはほとんどないことが報告されている[8]。しかし，これらの報告は，いずれも比較的軟化点の低い段階のエアーブロンピッチの溶剤可溶分の解析が主であり，より軟化点上昇の進んだ段階の溶剤不溶分も含めた研究はこれまで行われていない。

著者らは，先にESR, NMRスペクトルの解析から，高軟化点で溶剤不溶分の多いピッチでも分子構造，分子量および分子運動性に関する情報が精度良く得られることを報告した[9]。本報告では，原料およびエアーブロウイング反応の反応条件を変え等方性ピッチを調製し，そのピッチの紡糸性，紡糸後の繊維の不融化性および焼成後の繊維の引張強度の3点について評価を行うことにより，等方性ピッチの構造と炭素繊維の性能との関係を明らかにした。

2．実　験

2.1 原料および等方性ピッチの調製

石油系の減圧蒸留残渣(VR)およびエチレンボトム油(EBO)と製鉄用コークス炉から発生した2種のコールタールEおよびB，鋳物用コークス炉から発生したコールタールDを原料として用いた。入手した原料を，加圧濾過し原料中の固形分を除去後，真空蒸留により軟化点80℃のピッチを調製した。**Table 1**に5種類の軟化点80℃前後に調製したピッチの性状を示した。これらのピッチをエアーブロウイング反応により軟化点280℃まで上昇させ炭素繊維製造用ピッチを調製した。エアーブロウ

Table 1 Properties of original pitches.

Raw material	Symbol	SP [1)] (℃)	QI [2)] (%)	QS-BI [3)] (%)	BS-AcI [4)] (%)	AcS [5)] (%)	C/H (—)
Vacuum residue	VR	75.0	0.0	0.3	—	—	0.75
Ethylene bottom oil	EB0	87.1	0.0	0.2	23.6	76.2	1.12
Coal tar E	C-E	80.8	0.0	15.0	10.3	74.7	1.59
Coal tar B	C-B	83.1	0.0	15.1	22.8	62.1	1.67
Coal tar D	C-D	78.2	0.1	10.2	18.3	71.4	1.71

1) Softening point
2) QI : Quinoline Insoluble
3) QS-BI : Quinoline Soluble-Benzene Insoluble
4) BS-AcI : Benzene Soluble-Acetone Insoluble
5) AcS : Acetone Soluble

イング反応は1lオートクレーブに原料ピッチ500gを仕込み，330℃，常圧，エアー吹き込み量5l/分にて行った。反応時間は軟化点が280℃に達するまでの時間とした。また，コールタールBについては常圧で反応温度を315℃と360℃に，また，330℃の温度で反応圧力を0.02MPaと2.1MPaに変えて反応を行い炭素繊維製造用ピッチを調製した。

2.2 分析

生成した等方性ピッチについて，軟化点測定 (Mettler法)，溶剤分析(JIS法)を行った。また，元素分析はパーキンエルマー社製2400CHNコーダーを使用した。反射偏光顕微鏡はライツ社製オルソルックスを使用し，観察は直光ニコル下で行った。

固体 ^{1}H-NMR による緩和時間の測定は，日本電子製GX-270スペクトロメーターを用い，常温，常圧の条件下で，180°-τ-90°法，パルス幅：5.7μsecの条件により行った。測定用試料の調製は既報[9]に準じて行った。溶融状態での^{13}C-NMRスペクトルの測定はピッチとキノリンを1:1の重量比で混合した後，緩和剤としてアセチルアセトンクロム塩を混合物全体に対しておおよそ0.5 mol%添加したものを試料とした。測定は日本電子製GX-270スペクトロメーターを用いて行った。得られたスペクトルの芳香族シグナル中のキノリンに由来する部分を計算により除去し，各シグナルの面積比から芳香族炭素，側鎖メチル炭素，2つの芳香環に挟まれたメチレン炭素である架橋炭素および環状のメチレン炭素であるナフテン炭素の成分比および芳香族炭素分率(f_a)を求めた[9]。

ESRスペクトルの測定は，ブルッカー社製ESP300Eスペクトロメーターおよび Varian 社製E-109Bスペクトロメーターを用い，常温で1.3mPa以下の減圧下で行った。ESRスペクトルよりラジカル濃度，ESRの1次微分スペクトルのピーク間の線幅(ΔH_{msl})を求めた。また，マイクロ波出力を6×10^{-4}mWから200mWまで変化させESRスペクトルの飽和挙動を観察し，スペクトルのピーク強度が極大となるマイクロ波出力(P_{max})を求めた。

2.3 等方性ピッチの性能評価

等方性ピッチをモノホール紡糸機(0.3mm径)により，軟化点+50℃の温度で紡糸して紡糸性の評価を行った。紡糸中の糸が切れずにつながっている時間を連続紡糸時間とした。連続紡糸時間は60分を最高時間とし評価した。紡糸後のピッチ繊維(糸径16~18μm)は，空気雰囲気中，室温から300℃まで5℃/分で昇温し180分保持し不融化した。不融化後の繊維中の酸素取り込み量を用いて不融化の定量的指標とした。また，別に室温から350℃まで2℃/分で昇温し，保持時間0分の不融化後，室温から980℃まで50℃/分で昇温し保持時間5分で焼成したサンプルについて引張り強度試験を Toyo　Baldwin 社製 Tensilon/UTM-II-20装置により実施した。

3．結果と考察

3.1 原料の影響

Table 2にエアーブロウイング反応により調製した軟

Table 2 Preparative conditions, yield and properties of isotropic pitches.

Raw material	Reaction time[1] (min)	Yield (%)	SP[2] (℃)	QI[3] (%)	QS-BI[4] (%)	BS-AcI[5] (%)	AcS[6] (%)	C/H (—)	Isotropic contents (%)
Vacuum residue	375	39.2	285.6	3.6 (1.4)	—	—	—	0.84	100
Ethylene bottom oil	431	38.1	280.7	0.5 (0.2)	24.8 (9.4)	64.0 (24.4)	10.7 (4.1)	1.39	100
Coal tar E	281	59.1	277.5	30.5 (18.0)	49.1 (29.0)	7.4 (4.4)	13.0 (7.7)	1.98	100
Coal tar B	223	58.4	282.0	41.2 (24.1)	43.6 (25.5)	1.2 (0.7)	14.0 (8.2)	2.08	100
Coal tar D	190	55.9	279.3	45.7 (25.5)	25.0 (14.0)	9.7 (5.4)	19.6 (10.9)	2.07	100

1) Air blowing condition : 330°C, 0.1MPa.
2) Softening point
3) QI : Quinoline Insoluble
4) QS-BI : Quinoline Soluble-Benzene Insoluble
5) BS-AcI : Benzene Soluble-Acetone Insoluble
6) AcS : Acetone Soluble
based on produced pitch
( ) based on raw pitch

化点280℃の炭素繊維製造用等方性ピッチの性状を示した。原料の種類により軟化点が280℃に到達するまでに要する反応時間，エアーブロウイング反応後の収率，溶剤分析値および元素分析値により求めたC/H原子比に大きな差が認められた。石油系原料 VR， EBO はコールタール原料C-E, C-B, C-Dに比べ280℃の軟化点に到達するのに長時間を要し，収率も低かった。コールタール原料では短時間で軟化点280℃のピッチが得られ，収率も高い傾向にあった。エアーブロウイングして生成するピッチは，原料によらず明らかに重質化し，高分子量成分が生成していることが溶剤分析の結果から確認できた。すなわち，エアーブロウイング反応により，キノリン可溶－ベンゼン不溶分(QS-BI)およびキノリン不溶分(QI)の収率の増加があり，特に，QIの収率の増加が顕著であった。また，C/H原子比の明らかな増加が認められるが，光学的異方性組織の発達は認められなかった。コールタール原料の中では，C-E, C-B, C-Dの順に，中間成分であるQS-BIの収率が減少し，重質成分のQIおよび軽質成分のアセトン可溶分(AcS)の収率が増加する傾向が認められた。以上の結果により，異なる原料を用いた場合のエアーブロイング反応においても，軟化点280℃を有する生成ピッチは，その組成が原料の種類により大きく異なることが判明した。

Table 3に等方性ピッチ中の芳香族炭素分率f_a，側鎖メチル炭素，架橋炭素，ナフテン炭素の割合を示した。VR, EBO, C-E, C-B, C-D原料の順に，芳香族炭素分率f_aは増加した。f_aの増加に伴い，側鎖メチル炭素，架橋素およびナフテン炭素は一様に減少した。VR原料の等方性ピッチは，f_aが低く，側鎖メチル炭素，架橋炭素，ナフテン炭素のいずれの割合も多く，エアーブロウイング反応後でも脂肪族炭素が主体の構造を示した。EBOから調製した等方性ピッチは，架橋炭素に比べ，側鎖メチル炭素，ナフテン炭素の割合が少ないが，コールタール系に比較すると何れも大きな値を有していた。コールタール原料から調製した等方性ピッチは，側鎖メチル炭素，架橋炭素およびナフテン炭素の割合が何れも少なく，ほとんどが芳香族炭素からなっていた。

次に，ESRラジカル濃度，ESRスペクトルのピーク間線幅，ESRスペクトルのピーク強度が極大となるマイクロ波出力(P_{max})，固体^{1}H-NMRスペクトルより求めたスピン－格子緩和時間(T_1)とC/H原子比の関係を**Fig.1**に示

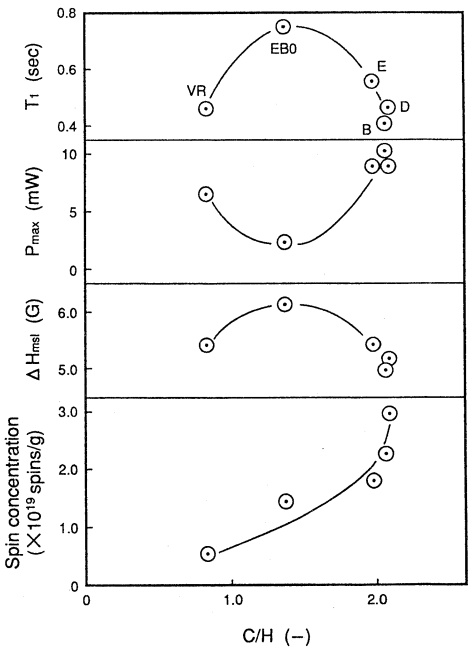

Fig.1 Relationship between C/H and ESR, NMR parameters of isotropic pitch.

Table 3 Carbon distribution of isotropic pitches.

Raw material	fa (−)	Side chain carbon (%)	Bridged carbon (%)	Naphthenic carbon (%)
Vacuum residue	0.35	12.2	22.4	22.4
Ethylene bottom oil	0.72	4.6	17.9	4.3
Coal tar E	0.95	1.4	1.6	1.1
Coal tar B	0.99	0.5	0.5	0.2
Coal tar D	0.99	0.3	0.4	0.2

した。等方性ピッチのNMRおよびESR特性とC/H原子比の間に次のような傾向がみられた。

(1) C/H原子比の増加に対して，ラジカル濃度は一様に大きくなる傾向があった。合成ピッチ[10]についてラジカル濃度と分子量の間に極めて密接な関係があることが知られている。すなわち，分子量の増大に伴い炭素結合の欠陥に基づくπ型不対電子の存在する確率が大きく，ラジカル濃度が増加すると解釈されている。この関係が本研究対象のピッチにそのまま当てはまると仮定し*，ピッチ中のラジカル濃度の値から平均分子量を計算すると，分子量は凡そ370から635の値を持つことになる。

(2) C/H原子比の増加とともに，T_1およびΔH_{msl}は極大点が，P_{max}は極小点が存在した。EBOピッチが極大点，極小点に相当する。

T_1は分子中のプロトンに着目した分子の運動性を表すパラメータであり，その増加は分子の運動性の増大を示す[11),12)]。ESRスペクトルのピーク間線幅(ΔH_{msl})は電子スピンを含む分子の運動性を表すパラメータである。すなわち，線幅を支配する要因としては電子スピン同志または電子スピンと水素の核スピンとの双極子相互作用，スピン－スピン相互作用，電子スピンの交換による相互作用等が挙げられる[13)-17)]。ピッチ等の多環芳香族化合物の場合，線幅の減少は芳香環構造の発達にともなう水素原子の減少による双極子相互作用の減少，多環芳香族分子内および分子間でのスピン交換による相互作用の結果と解釈される。P_{max}も電子スピンを含む分子の運動性を表すパラメータの一つであり，分子の運動性が増大した場合，P_{max}は減少すると考えられる。また，ピッチのように多成分の分子から構成されている系ではP_{max}は測定しているスピン系の均一性(Homogeneity)の度合いを示すパラメータでもあり[18),19)]，スピン系がより不均一なものに変化するとP_{max}は増加し，最終的には飽和挙動を示さなくなる。

C/H原子比が1.4以上の領域では，C/H原子比が増加するに伴い，T_1およびΔH_{msl}は減少し，P_{max}は増加した。Table 3から明らかなようにC/Hの増加と共にf_a値が大きくなり，ラジカル濃度(分子量)の値も大きくなると見ることが出来るので，T_1の減少は分子の運動性の低下による影響と推測される。一方，f_aの値にともなう水素原子の減少およびラジカル濃度の増加からΔH_{msl}の減少は，芳香環構造の発達の度合いを示すものと考えられ，重質なQI成分の増加と一致する。P_{max}の増加は，スピン系の不均一化によるP_{max}の増加よりは分子の運動性の低下による影響が大きいと考えられる。C/H原子比が1.4以下のVR原料から調製した等方性ピッチは小さなT_1およびΔH_{msl}の値を示し，P_{max}が比較的大きな値を示す理由の一つとしてVRは元来分子量が極めて大きく，分解が十分に起こっていないので，f_a，ラジカル濃度の値が低く，分子中の芳香環構造が未発達で，側鎖炭素や架橋炭素が多く，剛直な構造のためと解釈されるが，詳細は今後の研究をまたねばならない。

3.2 炭素繊維用ピッチとしての性能発現因子

続いてこれら異なった原料から調製した等方性ピッチが炭素繊維原料として所定の性能を有するか否かを試験した。対象とした性能として，連続紡糸時間による紡糸性，不融化繊維の酸素取り込み量で示される不融化性ならびに炭化繊維の引張強度を選んだ。VR原料の等方性ピッチは所定条件では紡糸性がほとんどなく，その後の不融化および強度測定は不可能であった。**Fig.2~Fig.4**に示すように等方性ピッチの性能とNMRならびにESR特性の間に次のような相関が見出された。

(1) 連続紡糸時間とピッチのf_aならびにラジカル濃度との間の相関性は極めて高かった(Fig.2)。

紡糸性とf_aの関係は，異方性ピッチにおいて既に確かめられている。f_aの増加は，脂肪族炭化水素化合物の減少あるいは芳香環構造の発達と脂肪族炭素の減少を意味

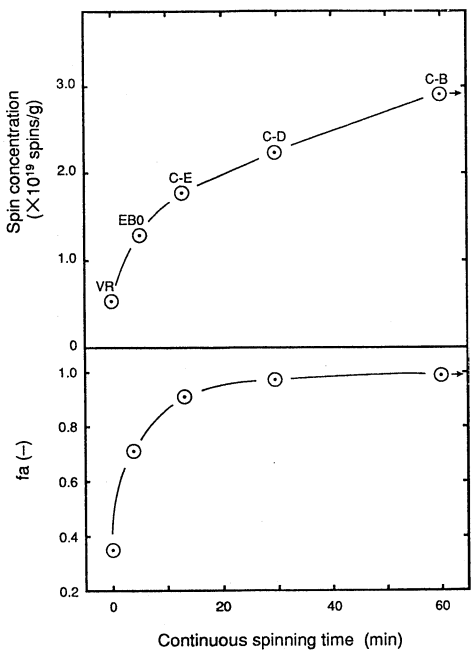

Fig.2 Relationship between continuous spinning time and spin concentration, f_a of isotropic pitch.

* VRは分子量が一般に10^4以上であり，C-C結合の解裂を伴う過酷な分解反応を経てない物質であり，ラジカル濃度と分子量との相関はない。

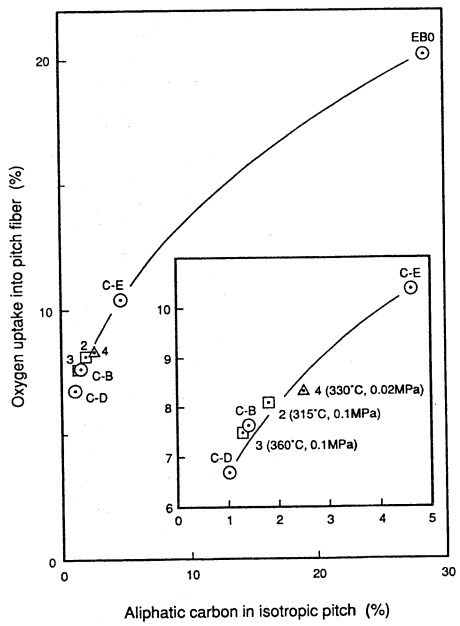

Fig.3 Relationship between aliphatic carbon in isotropic pitch and oxygen uptake into pitch fiber.

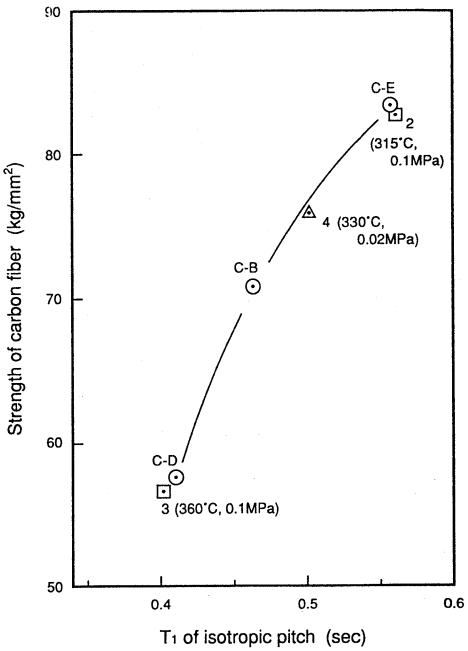

Fig.4 Relationship between proton spin-lattice relaxation time (T_1) of isotropic pitch and strength of carbon fiber.

する。脂肪族炭素は芳香族炭素よりも低い温度で分解を始め，気泡の発生など紡糸性の低下の原因となるため，f_aの増加は紡糸性の向上に対応すると解釈されている[2),3)]。しかし，コールタール原料の等方性ピッチ間のf_aの差は僅かであり，それらピッチ間の紡糸性の差を理由付けるにはf_aだけでは不十分である。一方，コールタール原料の等方性ピッチ間において紡糸性とラジカル濃度の相関が認められた。この理由として，ラジカル濃度の増加は，**3.1**で述べたように分子量の増加と対応する。ピッチのエアーブロウイング反応は，酸素の効果により脂肪族炭素が脱離すると共に，芳香族ユニット間の重合，高分子化が進行すると解釈されている[8)]。したがって，コールタール原料の等方性ピッチにおける紡糸性の差は主にピッチの高分子化の度合に違いがあると推測できる。ピッチの高分子化は，粘度の増加をもたらし，分子間相互作用の増加により紡糸温度でのニュートン流動領域が広くなる[20),21)]。ニュートン流動領域での紡糸は，紡糸の安定化のために必要な条件と考えられる。紡糸性とラジカル濃度の関係は上記のような解釈が可能ではあるが，詳細は今後の研究を待たねばならない。

(2) 不融化繊維の酸素取り込み量と等方性ピッチの脂肪族炭素量の間の相関性は非常に高かった(Fig.3)。Fig.3にはTable 2, 3に示したC-D, C-B, C-E以外にC-Bを調製温度水準を変え，また，常圧以外の圧力で調製した試料についてもプロットしてある。また，Table 3に示した側鎖メチル炭素，架橋炭素，ナフテン炭素と酸素取り込み量との間の相関性も同様に高かった。したがって，等方性ピッチの場合においても，酸素の攻撃点となる脂肪族炭素量の僅かな差が，不融化性に大きな影響を与えると考えられる。

(3) 980℃まで焼成して調製した炭素繊維(EBOも含む)の引張強度と完全に相関のあるNMR, ESRパラメータは存在しなかった。しかし，コールタール系原料に限定すると，引張繊維強度と固体^{1}H-NMR緩和時間T_1とのプラスの相関性が認められた(Fig.4)。Fig.4にもTable 2, 3に示したC-D, C-B, C-E以外にC-Bを調製温度水準を変え，また，常圧以外の圧力で調製した試料についてもプロットしてある。T_1は基本的にピッチの分子運動性を反映することを考慮すると Fig.4 の相関は，不融化後の繊維は，内部のピッチ分子が分子運動性の高い程，炭化の過程でより大きな自由度で繊維軸に配向が可能なので，結果として炭素繊維の引張繊維強度を高めているのではないかと考えられる。ΔH_{msl}, P_{max}も同様にピッチの分子運動性を反映するパラメータと考えられるが，引張繊維強度との相関性はT_1に比べ劣る結果となった。石油系のEBO原料の等方性ピッチは，長いT_1(0.75sec)の値を持つ

にもかかわらず，引張繊維強度は小さな値(65.6kg/mm^2)を示した。これは，EBO原料はコールタール原料に比べ，架橋炭素が極端に多く，芳香環ユニットが小さいため，そのことが炭素繊維の引張繊維強度低下に何らかの影響を与えている可能性が高いが，今後の詳細な研究によって明らかになることが期待されるところである。

3.3 エアーブロン反応条件の影響

コールタール原料Bを用いて，エアーブロウイング反応における温度と圧力が，生成する等方性ピッチの性能に及ぼす影響を調べた。**Table 4**に反応条件および生成ピッチの性状を示した。Run1を基準条件として，Run2, 3は反応温度を，Run4, 5は反応圧力を変え軟化点280℃の炭素繊維製造用等方性ピッチを調製した。

Table 4に示したように反応温度が低くなるに従い軟化点が280℃に到達するまでのに要する反応時間は長くなるが，エアーブロウイング反応後の収率，溶剤分析値およびC/H原子比に顕著な差は認められなかった。また，光学的異方性組織の発達は，いずれのピッチにおいても認められなかった。**Table 5**に等方性ピッチ中の芳香族炭素分率f_a，側鎖メチル炭素，架橋炭素，ナフテン炭素の割合を示した。表から，反応温度が低くなるに従いf_aは0.01程度の変化で小さくなり，架橋炭素は増加す

Table 4 Preparative conditions, yield and properties of isotropic pitches made from coal tar B.

Run no.	Temp. (℃)	Press. (MPa)	Time (min)	Yield (%)	SP[1] (℃)	QI[2] (%)	QS-BI[3] (%)	BS-AcI[4] (%)	AcS[5] (%)	C/H (—)	Isotropic content (wt%)
1	330	0.1	220	58.4	283.5	37.8 (22.1)	46.1 (26.9)	7.4 (4.3)	8.7 (5.1)	2.08	100
2	315	0.1	295	62.1	281.0	37.9 (23.5)	42.7 (26.5)	7.2 (4.5)	12.2 (7.6)	2.11	100
3	360	0.1	95	61.6	276.0	39.8 (24.5)	43.2 (26.6)	7.4 (4.6)	9.6 (5.9)	2.10	100
4	330	0.02	145	54.9	279.0	23.5 (12.9)	58.1 (31.9)	11.5 (6.3)	6.9 (3.7)	2.09	100
5	330	2.1	175	98.0	274.1	46.6 (45.7)	15.9 (15.6)	2.4 (2.4)	35.1 (34.4)	2.04	100

1) Softening point
2) QI : Quinoline Insoluble
3) QS-BI : Quinoline Soluble-Benzene Insoluble
4) BS-AcI : Benzene Soluble-Acetone Insoluble
5) AcS : Acetone Soluble
} based on produced pitch
( ) based on raw pitch

Table 5 Carbon distribution of isotropic pitches made from coal tar B.

Run no.	fa (—)	Side chain carbon (%)	Bridged carbon (%)	Naphthenic carbon (%)
1	0.98	0.6	0.6	0.3
2	0.98	0.6	0.7	0.2
3	0.99	0.5	0.4	0.2
4	0.97	0.6	1.2	0.5
5	0.99	0.4	0.2	0.1

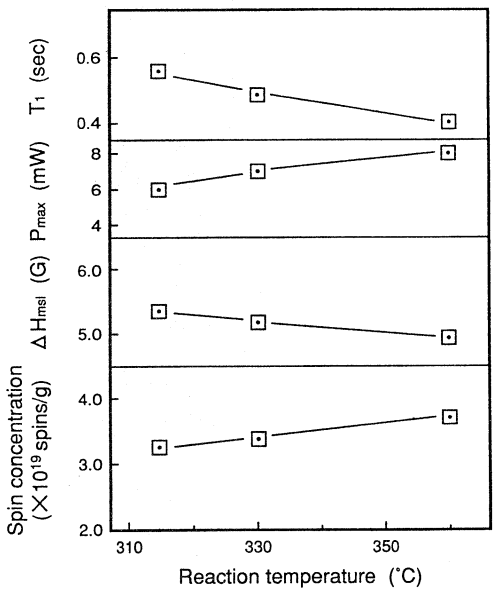

Fig.5 Relationship between reaction temperature and ESR, NMR parameters of isotropic pitch.

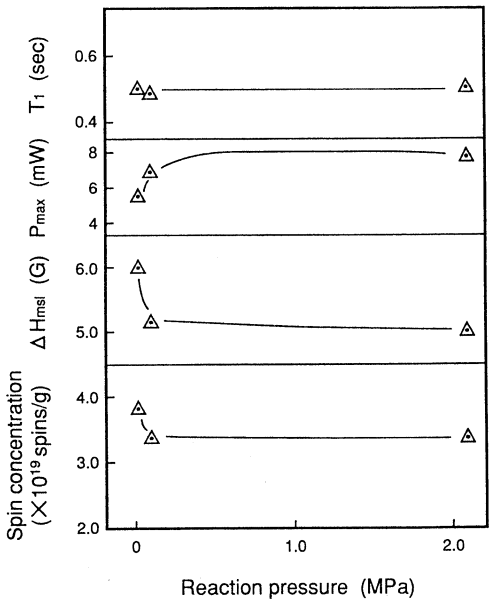

Fig.6 Relationship between reaction pressure and ESR, NMR parameters of isotropic pitch.

る傾向が認められた。側鎖メチル炭素およびナフテン炭素も f_a 同様にその変化は小さかった。ラジカル濃度，ΔH_{msl}，P_{max}，T_1 と反応温度の関係は**Fig.5**に示したように一定の傾向を有している。すなわち，低い反応温度で調製した等方性ピッチ程，ラジカル濃度が低く，ΔH_{msl} が大きく，P_{max} が小さく，T_1 は長くなる傾向が認められた。これは，3.1 の原料による影響において，等方性ピッチのC/H原子比が1.4以上の領域で，C/H原子比が小さくなった場合と同傾向であり，同様の機構で解釈される。反応温度を変化させ生成したピッチのNMR, ESRのパラメータの変化が比較的小さいことは，溶剤分析，C/H原子比にもほとんど差がなく，光学的異方性組織の発生がないことと符号する。

次に，反応圧力の影響では，Table 4に示したように，低い反応圧力である程，エアーブロウイング反応後のピッチは中間成分であるQS-BIおよびBS-AcIの収率が増加し，重質成分であるQIおよび軽質成分であるAcSの収率の減少が顕著であり不均化が抑制されていると考えられる。反応後のピッチの収率は，圧力が低下するに従い，98.0%から54.9%と大きく変化した。これは，加圧エアーブロウイング反応では本来系外に出るべき軽質成分の取り込みが，減圧エアーブロウイング反応では反応圧の低下による蒸留効果が収率に影響した結果と考えられる。このことは，圧力の低い条件の反応生成物程，軽質成分であるAcS成分が極端に減少していることからも支持される。また，軟化点が280℃に到達するまでに要する反応時間に明確な傾向は認められず，いずれのピッチにおいても光学的異方性組織の発達は観察されなかった。

Table 5から，低い反応圧力で調製した等方性ピッチ程，f_a は大きな変化でないが減少し，側鎖メチル炭素，架橋炭素およびナフテン炭素は顕著な増加傾向を示し，特に架橋炭素の増加が大きかった。ラジカル濃度，ΔH_{msl}, P_{max}, T_1 と反応圧力の関係を**Fig.6**に示した。反応の圧力が常圧と0.02MPaの間では何れも変化が認められるが，常圧と2.1MPaの間での変化は大きなものではなかった。しかし，T_1 には明らかな傾向はみられなかった。低い反応圧力で調製した等方性ピッチ程，ΔH_{msl} が大きい値を示すのは，f_a 値の低下から水素原子の増加に対応するものと考えられる。P_{max} の減少は，圧力条件による生成ピッチの T_1 に大きな変化がなかったことから分子の運動性の変化による影響は小さいと考えられ，ピッチ中のスピン系がより均一な状態に変化した可能性が考えられる。反応後のピッチは，脂肪族炭素の多い構造を持つことから，酸素による重合の影響が抑制された結果と考えられる。低い反応圧力の場合，生成ピッチのQI収率の減少による分子の運動性の向上，また，軽質成分の低減による分子運動性の低下，双方の効果を考慮する必要がある。換言すれば，上記2つの効果が T_1 の増大と減少を相殺しピッチの T_1 の変化が認められなかったと考え

られる。

次に，エアーブロウイング反応の温度と圧力を変え調製した等方性ピッチの炭素繊維原料としての性能を比較した。Run5にみられる加圧エアーブロウイング反応により調製した等方性ピッチは反応中の軽質分の取り込みにより紡糸時に蒸気圧を高くするため，紡糸性が劣るとみられる(連続紡糸時間0分)。Run1~4で調製したピッチはいずれも60分以上の紡糸が可能であり，その優劣は確認できなかった。不融化繊維の酸素取り込み量と脂肪族炭素量の関係はFig.3に，引張繊維強度とT_1との関係はFig.4に既に示した。調製時の温度，圧力を変えた等方性ピッチにおいても，図示した特性値の間の相関性は高かった。

以上，エアーブロウイング反応における温度と圧力の影響をまとめると，温度を変化させた反応条件では，生成ピッチの性状および構造の変化は比較的小さく，炭素繊維用ピッチとしての性能のコントロール幅は小さかった。しかし，低い温度での反応では，生成ピッチは長いT_1を持ち，高い引張強度の繊維が得られた。これに対して，圧力を変化させた反応条件では，生成ピッチの性状および構造の大きな変化が認められ，炭素繊維用ピッチとしての性能のコントロール幅は大きかった。低い圧力により調製したピッチは，紡糸性および不融化性の両性能が良好なピッチが調製できた。しかし，生成ピッチのT_1の変化は小さく，引張繊維強度のコントロール幅は狭い。したがって，性能の優れた等方性ピッチを調製するためのエアーブロウイング反応条件としては，低温，低圧の条件を選択することが有効であると考えられる。

4．結　論

本研究により，以下のことが明らかになった。

(1) 高軟化点，溶剤不溶分の多い等方性ピッチのキャラクタリゼーションにはNMR, ESRが有効であり，得られる特性指標をもって原料および調製条件を管理することが可能となった。すなわち，等方性ピッチの芳香族炭素分率，ラジカル濃度(平均分子量)および分子運動性を摘出した。

(2) 原料および調製条件を変え生成した等方性ピッチのNMR, ESR測定結果と炭素繊維としての性能評価を通じて，紡糸性にはラジカル濃度(平均分子量)の大きさが，不融化性にはピッチ中の脂肪族炭素量が，引張繊維強度にはスピン－格子緩和時間で表される高い分子運動性に対応することが確認できた。

(3) 性能の優れた等方性ピッチを調製するためのエアーブロウイング反応条件としては低温，低圧の条件が望ましいことがわかった。

文　献

1) 公開特許公報(A)昭64-20324興亜石油株式会社.
2) 公開特許公報(A)昭62-19743(株)神戸製鋼所.
3) 公開特許公報(A)昭63-175752(株)神戸製鋼所.
4) 松村雄次，石油学会誌 **30** (5) (1987) 291-299.
5) 澤真理子，西澤節，高橋知二，小松信行，嶋崎勝乗，第13回炭素材料学会年会，筑波，1986.12.3-5, 1A02.
6) F. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Page and W. Matreyek, *J. Polymer Sci.* **XVI** (1955) 101-120.
7) 崔在薫，熊谷治夫，横山晋，真田雄三，第19回炭素材料学会年会，京都，1992.12.2-4, 1B01.
8) J. B. Barr and I. C. Lewis, *Carbon* **16** (1978) 439-444.
9) 山口千春，水取重司，馬場澄子，熊谷治夫，真田雄三，アロマティックス **44** (1992) 17-23.
10) 金子友彦, 横野哲朗, 真田雄三, 炭素 **1991** [No.149] 225-230.
11) 横野哲朗，燃料協会誌 **64** (11) (1985) 885-895.
12) 横野哲朗，野村安夫，小沢広，真田雄三，石油学会誌 **26** (4) (1983) 293-297.
13) 相馬純吉，燃料協会誌 **48** (505) (1969) 274-285.
14) T. Kaneko, L. E. Henao, T. Yokono, T. Ehara and Y. Sanada, *J. Mater. Sci. Letters* **9** (1990) 351-352.
15) A. Jeunet, B. Nickel and A. Rassat, *Fuel* **68** (1989) 883-889.
16) 横野哲朗，ピッチ系炭素繊維の最新技術開発動向 (Realize Inc. Seminar Textbook No.188) (1986) p.1-26, 株式会社リアライズ社.
17) N. Rodriguez, T. Yokono, N. Takahashi, Y. Sanada and H. Marsh, *Fuel* **66** (1987) 1743-1745.
18) L. S. Singer, I. C. Lewis, D. M. Riffle and D. C. Doetschman, *J. Phy. Chem.* **91** (9) (1987) 2408-2415.
19) D. C. Doetschman, D. Mustafi and L. S. Singer, *J. Phy. Chem.* **92** (12) (1988) 3663-3669.
20) 日本レオロジー学会編，講座・レオロジー (1992) p.195-225, 高分子刊行会.
21) 繊維学会編，最新の紡糸技術 (1992) p.1-25, 高分子刊行会.