

# A Study of the Preparation and Characterization of Pitch Precursor for Isotropic Pitch Based Carbon Fiber with High Mechanical Properties

劉, 金昌

<https://hdl.handle.net/2324/1959145>

---

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (2)

氏 名： 劉 金昌

論文題名： A Study of the Preparation and Characterization of Pitch Precursor for Isotropic Pitch Based Carbon Fiber with High Mechanical Properties  
(高性能等方性ピッチ系炭素繊維用ピッチ前駆体の製造と物性に関する研究)

区 分： 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

大都市の大気汚染低減が強く求められる中、電池を駆動源とした環境に優しい電気自動車が注目されている。しかし、現在の電気自動車のパワーや走行距離は十分とは言えず、さらなる軽量化による性能改善が重要な課題の一つとして取り上げられる。車体軽量化のため、炭素繊維複合材(Carbon fiber reinforced plastics; CFRPs)が開発され使用されつつあるが、汎用車へ適用するには炭素繊維の低コスト化が強く要求されている。自動車車体用炭素繊維には、1700 MPa 以上の引張強度、100 GPa 以上の弾性率および 2%以上の伸び率という物性と共に、10 \$/kg 以下の価格が求められる。ポリアクリロニトリル (PAN) 系炭素繊維は、物性面では要求を満たしているものの、生産コスト低減がこの 20 年間達成できていない。こうした性能とコストパフォーマンスを同時に満たす材料としてピッチ系炭素繊維が再び注目されている。本研究グループでは、比較的安価なエチレンボトムオイル (Ethylene bottom oil; EO) やコールタールピッチ (Coal tar pitch; CTP) を主な原料とし、低生産コストでありながら比較的高強度 (引張強度: 1700 MPa 以上) を示す等方性ピッチ系炭素繊維 (Isotropic pitch based carbon fiber; IPCF) の開発に成功している。

先行研究では、EO とコールタール (Coal tar; CT) の混合原料を用い、臭素化-脱臭化水素化によって線形の分子構造を有した軟化点 260°C の等方性ピッチ前駆体の調製およびその等方性ピッチ前駆体を用いた高強度の等方性ピッチ系炭素繊維の製造に成功している。特に、先行研究にて開発した新規炭素繊維は、前駆体であるピッチが高収率 (対原料収率: 32 重量%以上) であり、比較的マイルドな製造工程 (不融化: 270°C, 60 min, 炭化: 950°C, 5 min) で製造可能であることから、車体用炭素繊維に要求される物性と低価格化を同時に満たせる可能性を示している。

本研究では、更なる物性の向上とより安価な製造工程の確立を目指し、1) 前駆体ピッチの原料比の最適化、2) 塩化ビニル (Polyvinylchloride; PVC) による臭素の代替 (経済性およびハンドリング性の改善)、3) 新規ピッチの不融化の合理化、4) 不融化を経ずに炭素繊維製造が可能な前駆体の開発、を行った。本研究によって得られた知見を以下のように纏められる。

第1章では、炭素繊維の種類と物性を概略紹介すると共に、本研究の背景と目標について述べた。

第2章では、ピッチと炭素繊維の調製方法を説明し、選択した原料や調製したピッチおよび調製した炭素繊維の物性と性能の評価手法について纏めた。

第3章では、Pyrolysis fuel oil (PFO) と CTP の混合比が、15 wt%臭素化・脱臭化水素化にて調製した等方性ピッチ由来炭素繊維の強度に及ぼす影響を纏めた。PFO/CTP = 1/2 の混合比で調製した前駆体ピッチが優れた紡糸性と高い収率を示すことならびにこのピッチ由来炭素繊維が最も高い引張強度 1700 MPa を示すことを見出し、均一な紡糸性と高炭化収率が高強度の重要な因子であることを明らかにした。

第4章では、臭素化・脱臭化水素化反応の際に生成する強酸の HBr ガス対策のために製造装置に費用がかかるという、前駆体ピッチの調製における臭素利用の経済性およびハンドリング性を改善するために、PVC の熱分解時生成する塩素ラジカルを利用した等方性ピッチ前駆体の調製研究について述べた。PVC は 250°C で分解して大量の塩素とポリエンラジカルを生成すること、この PVC 塩素ラジカルが塩素化・脱塩化水素化反応の誘起剤として働くこと、PVC を 20 wt% 添加した場合 25 wt% 以上のピッチ収率が達成できること、を確認した。さらに、塩素ラジカルと同時に生成するポリエンラジカルと PFO との反応によるナフテニック官能基の増加による酸化特性の向上も確認でき、PFO と最小限の PVC を共炭化することで高い紡糸性および酸化不融性を持つ等方性炭素繊維用ピッチ前駆体の合成が可能であることを見出した。

第5章では、第4章で示した PVC の熱分解により生成するポリエンラジカルと PFO との反応によるナフテニック官能基の増加と酸化不融性に及ぼす影響を詳細に検討した。不融化速度は高速であればあるほどより少ない酸素量で均一な酸素分布を誘導できるが、PVC と PFO の共炭化により調製したピッチ繊維は通常より速い 3°C/min の昇温速度でも不融化が可能であることを示した。

第6章では、炭素繊維調製において最大コストがかかる不融化工程を省いても炭素繊維の調製が可能な炭素繊維調製用前駆体の開発を行った。塩素含有率が 63 wt% 以上の塩素化塩化ビニル樹脂 (Chlorinated polyvinyl chloride; CPVC) を炭素繊維用前駆体として用いて溶液紡糸することで、酸化不融化なしの炭化処理のみで炭素繊維の調製が可能であることを世界で初めて実証した。

第7章では、本研究で得られた主な成果について総括した。