

A study on the low cost production methods of
mesophase pitch based carbon fiber :
Enhancement of the yield of mesophase pitch and
shortening of the oxidation/stabilization time

島ノ江, 明生

<https://doi.org/10.15017/4060196>

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学) , 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 島ノ江 明生

論 文 名 : A study on the low cost production methods of mesophase pitch based carbon fiber –Enhancement of the yield of mesophase pitch and shortening of the oxidation-stabilization time–
(高性能ピッチ系炭素繊維の低価格化に関する研究 –前駆体ピッチの高収率化および不融化時間の短縮–)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

メソフェーズピッチ系高性能炭素繊維 (Mesophase pitch based high performance carbon fiber: MPCF) は高い比強度と比弾性率を有し、自動車車体、風車および建築用複合材の構造素材としてその利用が期待されている。しかし、前駆体である紡糸用メソフェーズピッチ (Spinnable mesophase pitch: SMP) の高価格や酸化不融化などの工程が MPCF 製造コスト高騰を招き、現在その利用分野が宇宙、軍事およびスポーツ用として限られている。

前駆体 SMP は、石炭由来のコールタールピッチ (Coal tar pitch: CTP) や石油系重質油 (Petroleum heavy oil: PHO) 等の化石燃料の副産物を原料として用い、その原料を精製、水素化、液相炭化および揮発分除去といった複雑な精製・改質処理を施すことで得られる。水素化は、多環芳香族分子にナフテン構造を誘導し流動性を高めて紡糸性を向上するために必須であるが、同時に低分子化を招き、SMP 収率を大きく低下させる。これが、高価格化の大きな一因となっている。一方、SMP を紡糸したピッチ繊維の酸化不融化は、炭素化・黒鉛化時に繊維状を保つために必要な工程である。ピッチ繊維の内外部を均一かつ適量に酸化させるため、酸化剤の低い拡散性を補うため長時間かけて行う。そのため、炭素繊維の製造工程において最も時間がかかりエネルギー消費が大きい工程であり、MPCF の高価格化のもう一つの主要因である。

本研究は、これらの問題点を解決し、MPCF の \$12 /kg という低価格化製造を果たすため、SMP の高収率 (30 wt%以上) 製造および短時間 (1 時間以下) 酸化不融化手法の開発を目標とした。これらの目標設定において、SMP の既存の紡糸性や不融化性を維持することと、酸化不融化による製造した MPCF の機械的物性が損なわれないことを前提とする。

本学位論文の構成内容および主たる成果は、以下のとおりである。

第 1 章では、炭素繊維の概略、製造における問題点を紹介した後、本研究目的と研究手法等を説明した。

第 2 章では、石炭直接液化抽出物であるハイパーコール (Hyper coal: HPC) を原料に選択し、最適の水素化、窒素吹き込み熱処理および比較的低温・短時間減圧蒸留の 3 工程を効果的に組み合わせることで、原料対比 50 wt% 以上の高収率で SMP を調製した結果をまとめた。本研究で達成した 54 wt% の SMP 収率は、一般工程による SMP 製造において世界最高収率である。調製した SMP は優れた紡糸性と不融化性を示し、その炭素繊維の引張強度は、1000℃ の炭素化処理で目標値 1700 MPa よりも高い 1800 MPa を示した。

第3章では、SMP 製造工程における高価格化の主な原因である水素化をなくすため、選択した原料の混合、臭素化・脱臭化水素化処理および窒素吹き込み熱処理により、低軟化点 SMP の調製を試みた。安価な原料として CTP、石油系残渣油のエチレンボトムオイル (Ethylene bottom oil: EBO) やスラリーオイル (Slurry oil: SO) を選択し、加圧処理したエチレンボトムオイル (Pressurized heat treated EBO: EBOp) に CTP や SO を適量混合し、さらに適切に臭素化・脱臭化水素化および窒素吹き込み熱処理することで、SMP 製造における CTP や SO の異方性形成 (メソゲン化) の特徴を調べた。その結果、EBOp に 30 wt% の CTP を混合した原料を用いて 5% の臭素化-脱臭化および窒素吹き込み処理することで、水素化処理なしで、軟化点 285°C、収率 23% および異方性 80 vol% の SMP の製造に成功した。製造した SMP は優れた紡糸性を示した。これらの結果から、異方性形成能が高い CTP と異方性形成性は低い溶融状態で比較的高い流動性を示す EBOp とを最適混合することによって、水素化なしで SMP の高収率調製が可能であることが示された。

第4章では、既商品化された合成 SMP の AR ピッチを標準試料と用いて、SMP の油方的液晶性 (Lyotropic liquid crystalline characteristics) を証明すると共に、その油方的液晶性を有効に生かし、SMP の紡糸性や収率向上への適用可能性を調べた。特に、常温と溶融状態で常に 100 vol% の異方性を示す AR ピッチをテトラヒドロフラン (Tetrahydrofuran: THF) で溶媒分離し、その不溶分 (AR-THFI) をメソゲン成分、可溶分 (AR-THFS) を溶媒成分とした後、AR-THFI/AR-THFS を様々な重量比で混合し製造したピッチの異方性含有量と分子積層の相関性が一致することを確認することで、SMP 油方性液晶性を明らかにした。さらに、溶媒成分の AR-THFS を CTP と SO から調製した等方性ピッチ (CTO140 および SO140) と代替して混合することで、AR ピッチと同様に全面異方性を示しながら、製造した SMP の低軟化点化や高収率化が同時に可能なことを確認した。

第5章では、SMP のピッチ繊維の均一かつ適量の酸化不融化に長時間が必要な主な原因である酸化剤空気の液晶ピッチ内部への低拡散性を改善するため、加圧空気による SMP ピッチ繊維の酸化不融化を試みた。酸化剤である空気の加圧により、酸化不融化にかかる時間を大幅に短縮することができ、炭素化や黒鉛化処理後製造した MPCF の機械的物性を向上しながら、不融化時間を 1 時間以内に短縮することに成功した。

第6章では、上記の結果をまとめた。