

メソフェーズピッチ炭素繊維のスキナーコア構造の制御-(1)細い繊維中へのスキナーコア構造の誘導と延伸炭化

持田, 勲
九州大学機能物質科学研究所

曾, 曙明
九州大学機能物質科学研究所

光来, 要三
九州大学機能物質科学研究所

戸島, 宏
東亜燃料工業株式会社総合研究所

他

<https://doi.org/10.15017/6545>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 2 (2), pp.253-260, 1988-12-28. 九州大学機能物質科学研究所
バージョン :
権利関係 :

メソフェーズピッチ炭素繊維のスキン-コア構造の制御-(1) 細い繊維中へのスキン-コア構造の誘導と延伸炭化

持田 勲・曾 曙 明・光 来 要 三
戸 島 宏・松 本 忠 之

Control of Skin-Core Structure in Mesophase Pitch Based Carbon Fiber (1)

Introduction of Skin-Core Structure in the Thin Fiber and Carbonization under Strain

Isao MOCHIDA, Shu Ming ZENG, Yozo KORAI, Hiroshi TOSHIMA*
and Tadayuki MATSUMOTO**

Coal tar-based mesophase pitch fibers were oxidatively stabilized at 350°C by the heating rate of 5°C/min or 15°C/min to introduce skin-core structure in the carbon fibers carbonized at 600°C and further calcined at 1300°C by the heating rate of 10°C/min. The stabilization during the heating to 350°C by the rate of 5°C/min or for 5-15min at the same temperature by the rate of 15°C/min introduced skin-core structure in the thin fibers of 10 μ m in diameter. The thickness of skin and the size of anisotropic domain in the core were controllable by the stabilization conditions. The higher stabilization temperature and rapid heating appear to be favorable to introduce skin-core structure of thinner skin and large domain in the inadhered fibers. The carbonization under strain improved the mechanical strength of carbon fibers with skin-core structure by 0.2 GPa. The formation mechanism of skin-core structure is briefly discussed in terms of competition between the oxidative reaction of the fibers and the diffusion of the oxygen through the oxidized skin.

1. 緒 言

ピッチ系炭素繊維は価格、物性の両面から次世代素材として大いに期待されているが、現在の製造法ではいずれも不十分である。製造法に大きなブレイクthroughが必要である。日米で競争的に研究が進められているピッチ系炭素繊維の製造には数多くの問題点が指摘

されている¹⁾²⁾。紡糸用ピッチの収率、構造制御、安定紡糸、不融化反応の促進、繊維物性の向上などがあげられるが、そのうち、ピッチ繊維の不融化工程は、製造コストを押し上げる大きな要因であるのみならず、炭素繊維の黒鉛化性、ひいては物性に及ぼす影響も大きい³⁾。現行の炭素繊維製造では、不融化は酸素酸化による酸化、酸化縮合、脱水素縮合により達成されるが、酸素の繊維外表面から中心方向への拡散によって、ピッチ構成分子の不融化反応は繊維の表面から半径方向に進行し、酸素アップテイクに勾配が生じる^{4~8)}。この勾配が大きい場合、炭化後の繊維の光学異方性組

受理日 昭和63年10月5日

* 東亜燃料工業(株)総合研究所 〒354 埼玉県入間郡大井町
西鶴ヶ岡1-3-1

** 東レグラサル(株) 〒520 大津市園山3-2-1

織は, 半径方向に沿って変化する, いわゆるスキン-コア構造が形成される⁷⁾⁸⁾。一般に, 不融化する不十分な繊維中心(コア)では, 炭化中にピッチは熔融し, 異方性組織の単位が拡大して, コアのないドメイン組織を呈する。これに対して, 不融化する十分に受けた表面付近(スキン)では, ピッチ成分はもはやまったく熔融せずに, 紡糸後の組織すなわち微細モザイクを呈する。

現行の不融化工程では, 繊維の融着, 変形及び繊維内空隙の形成を防止するために, 低温で十分に不融化する反応を進め, スキン-コアの形成を抑制している。しかし, 炭化時の制御された熔融を利用して, 例えば, 炭化時延伸を施すことにより繊維内のメソフェーズピッチ構成分子の配向を向上できれば, 後続する黒鉛化工程で繊維の炭素層面の配向ならびに黒鉛化度の向上を可能とすることが期待できよう。こうした繊維の配向及び黒鉛化度の向上は, 生成炭素繊維の物性, 特に強度ならびに弾性率に対して好ましい効果を与えると考えられるので, ポリアクリロニトリル(PAN)から製造される炭素繊維に比肩する強度, 伸度の実現には有効な方法となりえよう。

本研究では, 不融化する条件を検討することによって, 直径 10 μ m 程度の実用炭素繊維へのスキン-コア構造の誘導を試みた。従来の不融化する方法では, この直径の繊維にスキン-コア構造を導入することはできないので, 不融化する反応における酸化反応と酸素拡散の競争を考慮して, 速い昇温速度と高い温度で不融化するを行うことにした。さらに, スキン-コア構造を誘導できた繊維を延伸下で炭化し配向性ならびに炭素繊維の強度の向上を追求した。繊維の引張り強度, 弾性率の測定値を SEM 観察と併せて, 延伸炭化の効果についても予備的に検討した。

2. 実 験

2.1 試料と紡糸

紡糸試料として石炭系メソフェーズピッチを使った。ピッチの性状を Table 1 に示した。紡糸は, L/D=

1.0, D=0.4mm (D: ノズル径, L: ノズルの長さ) のステンレス製スピネレットを使って, 窒素圧力: 0.01~0.10Kg/cm²G, 紡糸速度: 400~500m/min, 紡糸温度: 356~358 $^{\circ}$ Cで行った。得られた繊維の直径は 5~20 μ m に分布していた。

2.2 不融化する, 炭化

紡糸後のピッチ繊維を空气中, 二種の昇温速度 (5 $^{\circ}$ C/min と 15 $^{\circ}$ C/min) で 350 $^{\circ}$ C に昇温して種々の時間 (0~30分) で不融化するした。つづいて不融化する繊維を窒素気流中, 10 $^{\circ}$ C/min の昇温速度で 600 $^{\circ}$ C, 1時間炭化した。また, 不融化する繊維の両端に約 5.5~6.0 $\times 10^6$ g/denier 荷重をかけて, 延伸しながら同一炭化条件で炭化した。さらに昇温速度 10 $^{\circ}$ C/min で 1300 $^{\circ}$ C, 1時間仮焼して炭素繊維を得た。

2.3 スキン-コア構造の観察と評価

600 $^{\circ}$ C で炭化した炭素繊維をポリエステル樹脂に埋め込み, 研磨後, ライツ社製反射偏光顕微鏡下で繊維直径, スキンとコアの光学異方性組織, スキンの厚さを観測した。さらに 1300 $^{\circ}$ C で処理した炭素繊維の断面を SEM (JEOL, JSM-25S) で観察した。

2.4 引張り強度, 弾性率測定

それぞれに, 延伸と延伸なしで炭化, 1300 $^{\circ}$ C 仮焼した炭素繊維の引張り強度, 弾性率を測定した。17~20本の繊維の強度を測定して, 得られたデータを Weibull 分布で解析した。

3. 結 果

3.1 昇温速度 5 $^{\circ}$ C/min による結果

種々の直径 (10~20 μ m) のピッチ繊維を昇温速度 5 $^{\circ}$ C/min で 350 $^{\circ}$ C, 0~30分間不融化するした後, 昇温速度 10 $^{\circ}$ C/min で 600 $^{\circ}$ C, 1時間炭化して得られた繊維断面の偏光顕微鏡写真を Fig.1 に示した。Fig. 1a に示したように, この条件では, 昇温直後で, すでに炭化後の繊維に熔融, 融着はほとんど認められない。種々の時間 (0~30分) で不融化するした, 直径 10~20 μ m の繊維の光学組織の光学組織を Fig. 1b に示した。昇温直後の直径 10 μ m の繊維では, 繊維表面から深さ

Table 1 Some properties of MP-C3 mesophase pitch.

Sample	wt %				H/C	S.P. ¹⁾ ($^{\circ}$ C)	A.P. ²⁾ (%)	Solubilities (%)			
	H	C	N	diff				BS	BI-PS	PI-QS	QI
MP-C3	3.84	94.89	0.65	0.32	0.49	247	90	28	30	4	38

1) Softening point by hot stage.

2) Anisotropic percentage.

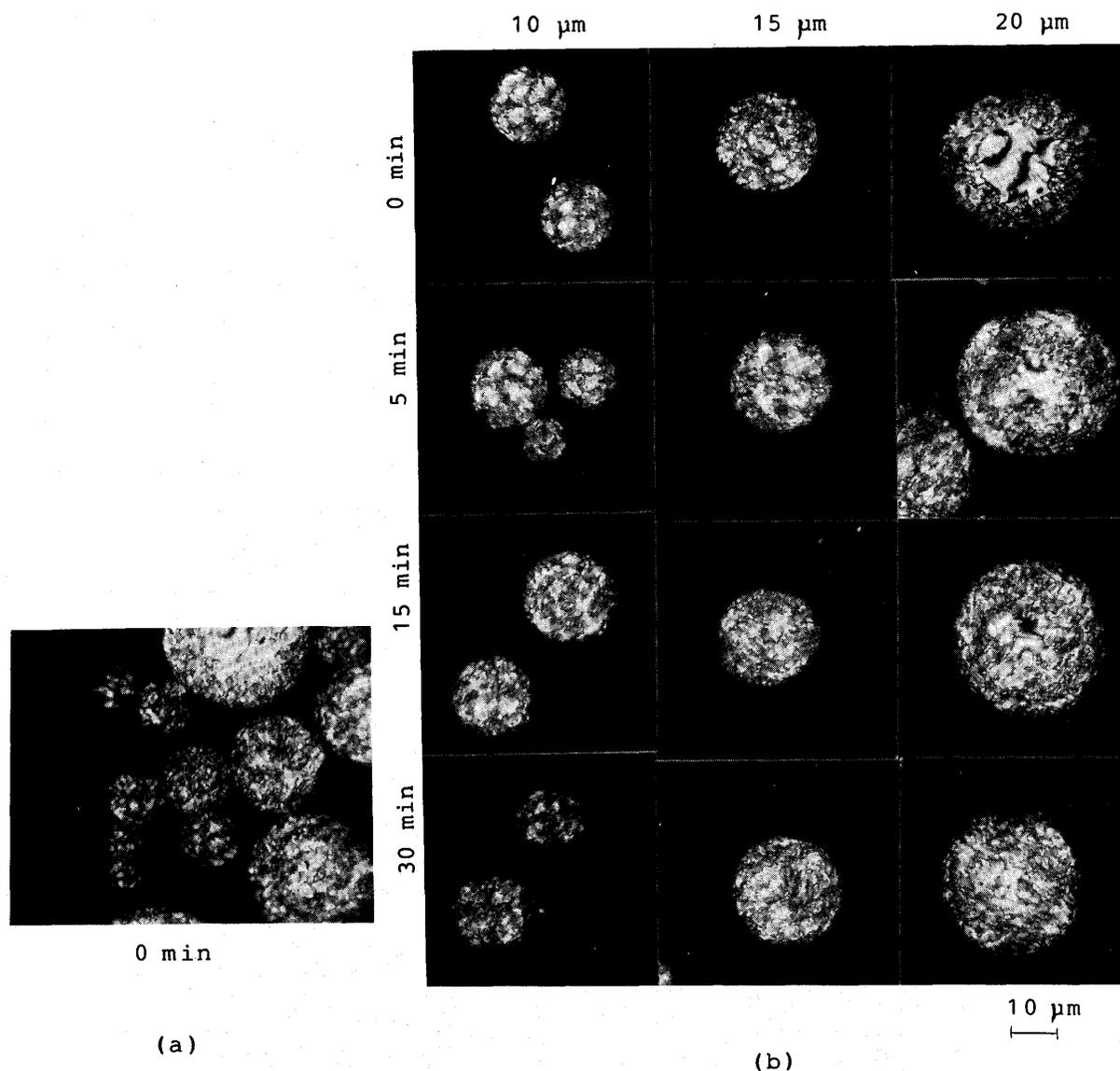


Figure 1 Optical microphotographs of the carbonized fibers.

Stabilization conditions: 350°C, 5°C/min

Carbonization conditions: 600°C, 10°C/min, 1hr

(a) no adhesion between fibers.

stabilization time: 0 min

(b) optical texture of carbonized fibers with variable diameters (10–20 μm).

stabilization time: 0–30min

1.7~2.4 μm の領域 (スキン) に微細モザイク組織が認められるが, 中心から半径 5.8~6.6 μm の領域 (コア) では粗モザイクと微細モザイクが共存している。不融化時間を15分とすると, 微細モザイク領域が拡大して, スキンの厚さは 3.4~4.2 μm に増大し, 粗モザイク組織は減少してスキンとコアの光学組織の差が

縮小した。不融化時間は30分に延長すると, コアは消失し, 繊維全体がほぼ均一な微細モザイクとなった。一方, 繊維直径の増大につれてスキン-コア構造が明瞭となり, コアの組織寸法も大きくなった。繊維径が 20 μm に増大すると, コアの組織が炭化後十分に発達してドメインを呈した。太い繊維でも不融化時間の延

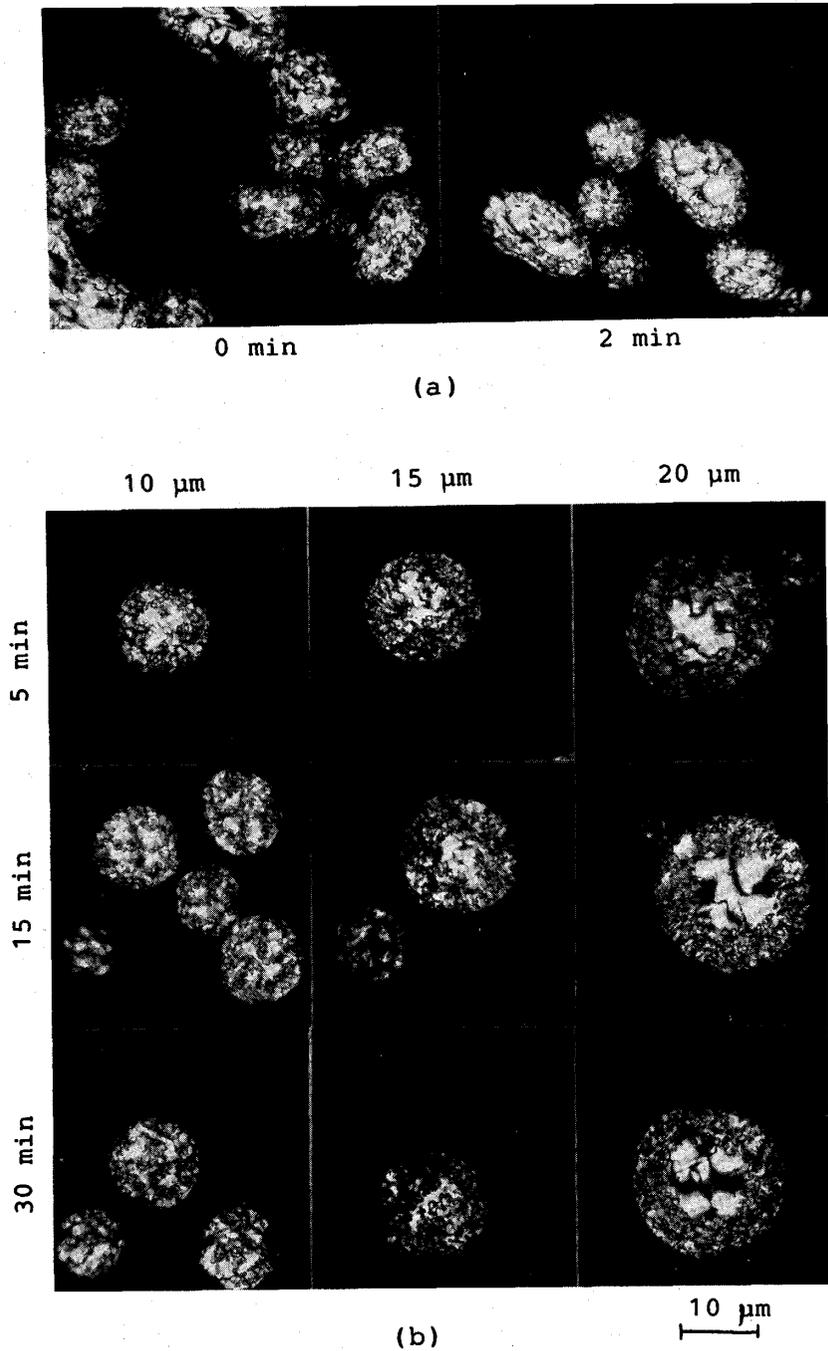


Figure 2 Optical microphotographs of the carbonized fibers.
Stabilization conditions: 350°C, 15°C/min
Carbonization conditions: 600°C, 10°C/min, 1hr
(a) adhesion and fusing of carbonized fibers.
stabilization time: 0 and 2 min
(b) optical texture of carbonized fibers with variable
diameters (10–20 μm).
stabilization time: 0–30 min

長につれてコアの寸法が徐々に縮小するが、その変化は遅い。

3.2 昇温速度 15°C/min による結果

Fig. 2に、昇温速度 15°C/min で 350°C、0~30分間不融化した後、炭化した繊維の偏光顕微鏡写真を示した。昇温直後及び不融化時間2分で、Fig. 2aに示したように、太い繊維では熔融、融着が見られたが、繊維の外周と内部で光学異方性組織に極めて大きな差が認められた。直径 10 μ m 以下の繊維は熔融せず、やや融着したものの、明瞭なスキン-コア構造を呈した。不融化時間を5分以上に延長すると繊維の熔融、融着は抑制できた。直径 10 μ m 以下の繊維では粗モザイクと微細モザイク組織の混合したコアが認められ、微細モザイクのスキンは厚さ 1.7~2.5 μ m であった。直径 10 μ m 程度の繊維で明瞭なスキン-コア構造が観察された。不融化時間の延長とともにコアが縮小し、微細モザイクが優勢となるが、30分後でも依然粗モザイク組織が明瞭に残っている。繊維径が 15 μ m になると、コアの組織が拡大してドメイン組織を呈し、顕著なスキン-コア構造が形成された。直径 15 μ m 以上の繊維では、30分以内の不融化時間でもコアにドメイン組織が十分に発達した。さらに不融化時間を40分に延長すると、コアが徐々に縮小したが直径 16 μ m 以上の繊維ではスキン-コア構造が観察された。これは、昇温速度が速い時コア部分の不融化の進行が遅いことを示唆している。

上述の両昇温速度で 350°C、15分間不融化したピッチ繊維をアルゴン気流中、昇温速度 10°C/min で 1300°C、1時間仮焼した。Fig. 3に得られた炭素繊維（直径約 12 μ m）断面の SEM 写真を示した。昇温速度 5°C/min の場合、繊維半径方向に沿う構造の差があまり顕著ではないが、表面から 3.3~4.1 μ m の区域で炭素層面が乱雑で、ランダムな構造が認められた。繊維の中心（直径約 4.7~5.4 μ m）炭素層面が大略放射状に配列しており、層面間に小さな空隙が形成された。一方、昇温速度が速い時（15°C/min）、スキンとコアの構造差が拡大されて、明瞭なスキン-コアが観察された。Fig. 3bに示したように、ランダムなスキンの厚さは 2.7~3.3 μ m であった。この場合、コアにおける炭素層面は繊維中心の全域にわたってやや積層したプリーツシート状のコアを形成した。また、層面間の空隙も拡大して層面の厚さは 1 μ m 程になった。これは昇温速度による繊維半径方向の光学異方性組織の拡大という偏光顕微鏡の結果と一致する。

3.3 延伸炭化

350°C、昇温速度 15°C/min、時間15分の条件で不融化したピッチ繊維を延伸炭化して得られた炭素繊維及び延伸せずに炭化した繊維の断面の SEM 写真を Fig. 4に比較して示した。延伸によりプリーツシート間の空隙が小さくなり、コアが同心円状に配向しており、緻密で高配向の構造を呈することが断面から伺える。一方、延伸せず炭化した場合にコア部分は炭化の際の

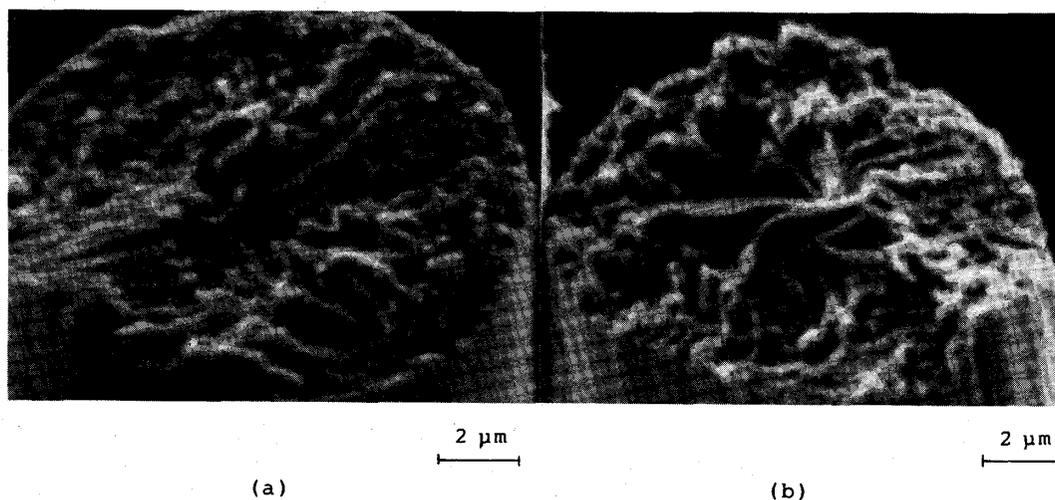


Figure 3 Scanning electron micrographs (SEM) of the carbonized fibers.

Stabilization conditions: 350°C, 15min

Carbonization conditions: 1300°C, 10°C/min, 1hr

(a) heating rate in stabilization: 5°C/min

(b) heating rate in stabilization: 15°C/min

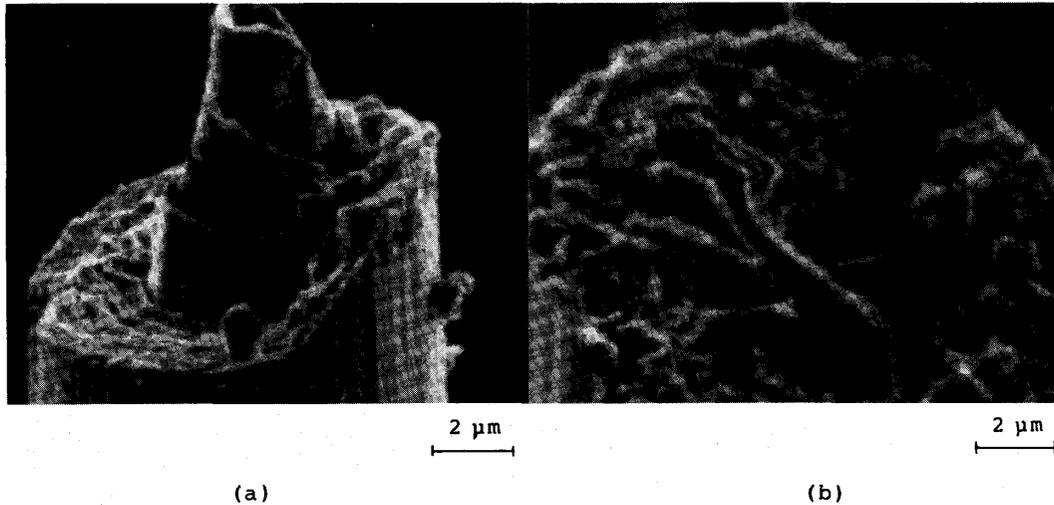


Figure 4 The comparison between the cross-sectioned surfaces of the carbonized fibers with skin-core structure, which were elongated (a) or not (b) during carbonization to 600°C.

Stabilization conditions: 15°C/min, 350°C, 15min
 Carbonization conditions: 10°C/min, 600°C, 1hr
 Calcination conditions: 10°C/min, 1300°C, 1hr

Table 2 Mechanical properties of the carbonized fibers.

Sample*	Carbonization way	d (um)	p (g)	e (%)	σ (GPa)	E (GPa)	m
NO 1	not elongated	11.0	14.4	0.84	1.50	178	4.8
NO 2	elongated	10.5	15.3	1.01	1.72	170	4.4
NO 3	not elongated	9.4	13.1	1.16	1.84	159	8.5
NO 4	elongated	10.9	16.9	1.17	1.77	151	5.8

* Stabilization conditions and the characteristic structure of the carbonized fibers.

NO 1 and NO 2: 15°C/min, 350°C for 15min, skin-core structure.

NO 3 and NO 4: 5°C/min, 350°C for 15min, no skin-core structure.

where:

d: Average diameter of the carbonized fibers.

p: Shearing load.

e: Strain to failure.

σ : Tensile strength.

E: Tensile modulus.

m: Weibull parameter.

溶融によって一軸配向が乱れて、コアにおけるブリーツシートの間大きなラジアル状にへき開した亀裂が形成された。これら繊維の物性を Table 2 に示した。スキン-コア構造の誘導をできた繊維 (NO1, NO2) では延伸によって引張り強度が 0.2GPa, 伸び率が 0.17% に向上した。しかし、弾性率はほとんど変化しない。本研究では、不融化温度が高すぎたためと思われるが、最適と思われる温度で不融化した場合と比較して引張り強度は 0.5~1.0GPa 低い⁹⁾。一方、スキン-コア構造のない繊維には (NO3, NO4) については、延伸による引張り強度、弾性率及び伸び率の変化がほとんど

観察されない。Fig. 5 に示した SEM 写真から分かるように、この場合、緻密な断面構造が見られ、NO2 繊維とほぼ同じな強度であった。

弾性率を比較すると、スキン-コア構造の繊維の方が 20~30GPa 大きいと分かる。炭素繊維の弾性率は繊維軸方向の微視的配向性 (黒鉛化性) に強く左右されているから、スキン-コア構造の方が優れた黒鉛化性を持っていると推測できる。高温黒鉛化処理 (2500°C 以上) によって、炭素繊維の弾性率は大幅に向上するので、スキン-コア構造繊維のさらに高い弾性率が期待できよう。

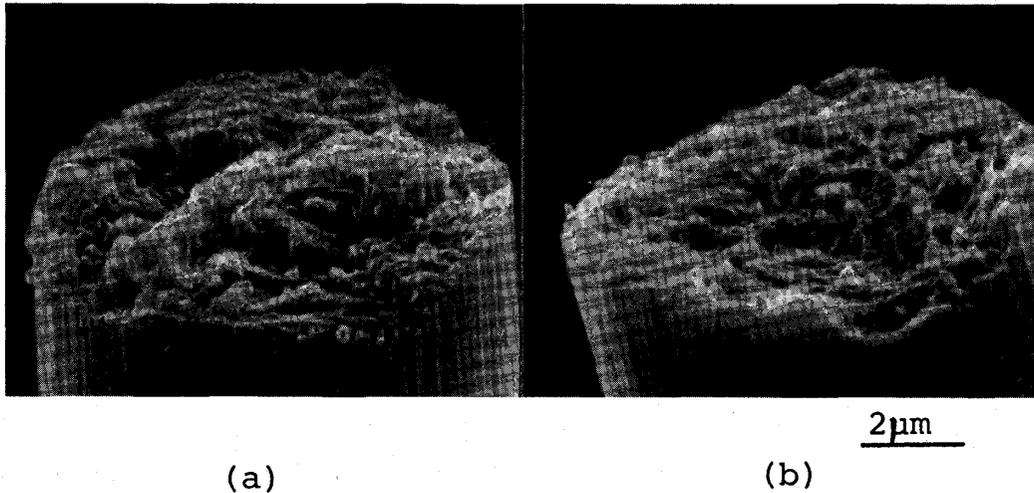


Figure 5 The comparison between the cross-sectioned surfaces of the carbonized fibers without skin-core structure, which were elongated (a) or not (b) during carbonization to 600°C.

Stabilization conditions: 5°C/min, 350°C, 15min

Carbonization conditions: 10°C/min, 600°C, 1hr

Calcination conditions: 10°C/min, 1300°C, 1hr

4. 考 察

不融条件の選択により、直径 10 μ m 程度の細い炭素繊維にスキン-コア構造が誘導できた。スキン-コア構造は、ピッチ繊維半径方向の不融反応程度に勾配ができたことにより生じるものである。つまり、不融が相当に進行する表層では、紡糸によって形成された同一配向領域が固定され、炭化時に変化せずにモザイク組織を呈する。一方、不融が不足であれば、内部では配向領域が融着、再配列し同一配向領域を拡大して、ドメイン組織を与えることが可能になる。不融の程度に勾配ができるのは、不融条件を選択することにより半径方向に酸素の濃度勾配が形成された結果と言える。換言すれば、このような酸素の濃度勾配は、

1) ピッチ繊維中の酸素拡散

2) 繊維表層部分における酸素消費

によって生じるものである⁷⁾。

酸化反応に比べて酸素拡散が遅い時に、ピッチ繊維内に酸素の濃度勾配が生成する。一般に、酸化反応の活性化エネルギーは拡散のそれにより大きいので、反応温度が高くなれば、酸素拡散が酸化反応に追いつき勾配を生じることになる。この状況は、反応性の高いピッチを使用しても同じである⁸⁾。拡散速度より

も酸化反応が速くなれば、表層での酸素消費が拡大し内部への酸素供給は一層遅くなる。

一方、表層での酸化反応が著しく進行すると分子間結合形成の結果、ピッチは緻密化、硬化するため、不融された表層内の酸素拡散は原料ピッチのそれより遅くなり、酸素濃度勾配の形成が促進される。

本研究では、不融温度の上昇、不融昇温速度の増大と不融時間の調整を併せて、ピッチ繊維の融着を抑制してスキン-コア構造の誘導に成功した。これらの条件は、いずれも不融反応を促進するものであり、その結果、繊維表層の不融が進み、スキン-コア構造が誘導されたのであろう。昇温速度が 15°C/min と大きい場合、350°C の不融反応の寄与が増し、表層の反応が進み、大量の酸素を消費すると同時に、形成された不融層が内部への酸素拡散を一層阻害して、より明確なスキン-コア構造、コアのドメイン組織の拡大が実現した。繊維の融着を完全に抑制しつつ、コア領域の溶解性を高く維持できる不融条件の大略を明らかにできた。

スキン-コア構造を示す不融繊維を延伸炭化すると、得られた炭素繊維の機械強度が確実に向上した。しかし、本研究の高温の不融条件は数多くの表面欠陥をもちこみ、高い機械強度を実現するには不適當と思われる。低温度での不融によりスキン-コア構造

を誘導することが必要であろう。優れた炭素繊維物性実現のためには、より精密な不融化条件、炭化条件の制御によってスキン-コア構造を制御するとともに、炭化時の高配向の実現を工夫することが次の課題である。

文 献

- 1) L. S. Singer, Carbon, **16**, 409 (1978).
- 2) L. S. Singer, Fuel, **60**, 839 (1981).
- 3) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, 炭素繊維・近代編集社 (1983), p.134.
- 4) J. L. White, P. M. Sheaffer, 17th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts (1985) p.161.
- 5) W. C. Stevens, R. J. Diefendorf, Proceeding of 4th International Conference, Carbon/86, Baden-Baden (1986), p.37.
- 6) I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai, T. Matsumoto, J. Mater. Sci, in press.
- 7) I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai, T. Hino, J. Mater, Sci, in press.
- 8) I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai, T. Matsumoto, Proceeding of International Conference on Carbon, Carbon/88, New Castle upon Tyne, UK (1988), p.458.
- 9) D. J. Johnson, Chemistry and Physics of Carbon (Ed. P.A. Thraver), Vol.20, p.1-58, Marcel Dekker New York (1987).