

リオトロピック液晶特性に基づく紡糸用メソフェーズピッチの高収率調製に関する研究

真塩, 昂志

<https://hdl.handle.net/2324/6787640>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



リオトロピック液晶特性に基づく紡糸用メソフェーズピッチの
高収率調製に関する研究

2023 年 3 月

九州大学

総合理工学府

量子プロセス理工学専攻

真塩 昂志

リオトロピック液晶特性に基づく紡糸用メソフェーズピッチの
高収率調製に関する研究

**Study on High Yield Preparation of Spinnable Mesophase Pitch
Based on Its Lyotropic Liquid Crystalline Characteristic**

指導教員：尹 聖昊

2023 年 3 月

九州大学
総合理工学府
量子プロセス理工学専攻

真塩 昂志
Takashi Mashio

論文調査委員会

主査 九州大学 教授 尹 聖昊
副査 九州大学 教授 永長 久寛
副査 九州大学 准教授 宮脇 仁

目次

第1章 序論.....	7
第1節 メソフェーズピッチ.....	7
1.1.1 メソフェーズピッチとは.....	7
1.1.2 メソフェーズピッチの用途.....	7
1.1.3 メソフェーズピッチの調製方法.....	9
1.1.4 メソフェーズピッチの分子構造.....	10
1.1.5 メソフェーズピッチの液晶的解釈.....	11
1.1.6 メソゲン成分と溶媒成分.....	12
第2節 本研究の目的と本論文の概要.....	14
参考文献.....	16
第2章 さまざまなメソフェーズピッチのリオトロピック液晶特性の評価.....	37
第1節 緒言.....	37
第2節 実験.....	37
2.2.1 メソフェーズピッチの調製.....	37
2.2.2 メソフェーズピッチの溶媒分別.....	38
2.2.3 THFI と THFS の加熱混合によるピッチの調製.....	38
2.2.4 分析.....	39
第3節 結果と考察.....	40
2.3.1 SOMP と mNMP の調製.....	40
2.3.2 5種類のメソフェーズピッチと抽出した THFI、THFS の特徴.....	40
2.3.3 THFI と THFS の加熱混合により調製したピッチの物性.....	42
第4節 結論.....	43
参考文献.....	44
第3章 メソゲン成分の違いによるメソフェーズピッチへの影響.....	64
第1節 緒言.....	64
第2節 実験.....	64
3.2.1 メソゲン成分の抽出.....	64
3.2.2 各 THFI と AR-THFS の加熱混合によるピッチの調製.....	64
3.2.3 分析.....	65
第3節 結果と考察.....	65
3.3.1 溶媒成分を AR-THFS とした混合ピッチの物性.....	65
3.3.2 メソゲン成分や溶媒成分の物性とメソフェーズピッチへの影響.....	66

第4節 結論	66
参考文献	67
第4章 溶媒成分の違いによるメソフェーズピッチへの影響	76
第1節 緒言	76
第2節 実験	76
4.2.1. メソゲン成分の抽出と溶媒成分ピッチの調製	76
4.2.2. メソゲン成分と溶媒成分ピッチの加熱混合	77
4.2.3. 炭素繊維の調製（溶融紡糸、不融化、炭素化、黒鉛化）	77
4.2.4. 分析	77
第3節 結果と考察	78
4.3.1. 溶媒成分の違いによるメソフェーズピッチへの影響	78
4.3.2. AR ピッチおよびそのメソゲン成分（AR-THFI）と溶媒成分（AR-THFS）、SO および CTP 由来の溶媒成分ピッチの分析結果	79
4.3.3. メソゲン成分と溶媒成分ピッチの加熱混合により調製したピッチの分析結果	79
4.3.4. AR-THFI/CTP180(4/6)より調製した黒鉛化繊維の構造と機械的特性	81
第4節 結論	81
参考文献	82
第5章 リオトロピック液晶特性に基づく加熱混合法によるメソフェーズピッチの高収率 調製	98
第1節 緒言	98
第2節 実験	99
5.2.1. SO および CT 由来のピッチの調製とメソゲン成分の抽出	99
5.2.2. 加熱混合によるメソフェーズピッチの調製	100
5.2.3. 水素化ピッチの調製	100
5.2.4. 加熱混合ピッチを前駆体とした炭素繊維の調製	100
5.2.5. 分析	101
第3節 結果と考察	102
5.3.1. 原料の分析	102
5.3.2. CT および SO 由来のピッチとそのメソゲン成分の分析結果	102
5.3.3. 加熱混合ピッチの分析結果	103
5.3.4. 炭素繊維の分析結果	104
第4節 結論	105
参考文献	105
第6章 総括	119
本論文の要約	122
謝辞	124

図表目次

第 1 章

Figure 1-1.	ピッチの炭素化プロセスにおける偏光顕微鏡像	19
Figure 1-2.	カーボンフォームの走査型電子顕微鏡 [2].....	20
Figure 1-3.	ニードルコークスの外観.....	21
Figure 1-4.	炭素繊維の外観	22
Figure 1-5.	ピッチ由来の炭素繊維の断面像 [16].....	23
Figure 1-6.	触媒として塩化アルミニウムを用いたナフタレンの重合反応 [23]	24
Figure 1-7.	触媒として HF/BF ₃ を用いたナフタレンの重合反応.....	25
Figure 1-8.	メソフェーズピッチの構造モデル [33]	27
Figure 1-9.	熱処理温度による炭素結晶構造変化のイメージ [34]	28
Figure 1-10.	メソフェーズピッチの階層的なドメイン構造の形成メカニズム	29
Figure 1-11.	BI と BS を種々の割合で混合し得られたピッチの光学的組織 [41]	30
Figure 1-12.	メソフェーズピッチ構成分子の分子量分布モデル	31
Figure 1-13.	AR ピッチ、AR-THFI、AR-THFS の偏光顕微鏡像.....	32
Figure 1-14.	AR-THFI と AR-THFS を混合して調製したピッチの室温および高温にお ける異方性含有量 [38]	33
Figure 1-15.	AR-THFI と AR-THFS を混合して調製したピッチの混合比率と分子積層 枚数の相関 [38]	34
Figure 1-16.	溶融状態におけるメソゲン成分と溶媒成分の分子積層の変化と、メソゲン 成分と溶融成分の加熱混合によって調製されたピッチの分子構造.....	35
Figure 1-17.	博士論文の構成および各章における研究目的	36
Table 1-1.	A240 および CTP から調製したメソフェーズピッチの THFS と THFI-PS 成 分の構造解析結果 [21]	26

第 2 章

Figure 2-1.	第 2 章における実験のフローチャート	45
Figure 2-2.	メソフェーズピッチおよび抽出した THFI、THFS の偏光顕微鏡像	48
Figure 2-3.	5 種類のメソフェーズピッチおよび抽出した THFI、THFS の分子量分布と 平均分子量 (AMWs)	51
Figure 2-4.	5 種類のメソフェーズピッチから抽出した THFS の ¹ H-NMR スペクトル	52
Figure 2-5.	各メソフェーズピッチから抽出した THFI、THFS の ¹³ C-NMR スペクトル	53

Figure 2-6. AR-THFI と AR-THFS を各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像 ...	55
Figure 2-7. CT-THFI と CT-THFS を各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像.....	56
Figure 2-8. SO-THFI と SO-THFS を各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像....	57
Figure 2-9. EO-THFI と EO-THFS を各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像	58
Figure 2-10. mN-THFI と mN-THFS を各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像.	59
Figure 2-11. 加熱混合ピッチの混合比率に対する異方性含有量	60
Figure 2-12. 加熱混合ピッチの混合比率に対する軟化点.....	61
Figure 2-13. 各加熱混合ピッチの XRD スペクトル	62
Figure 2-14. 加熱混合ピッチの混合比に対する d_{002} 、 L_c (002)、分子積層枚数.....	63
Table 2-1. SO 由来メソフェーズピッチの調製条件およびメソフェーズピッチ、THFI、THFS の偏光顕微鏡像と収率	46
Table 2-2. 1-メチルナフタレン由来メソフェーズピッチの調製条件、偏光顕微鏡像、収率.....	47
Table 2-3. 5 種類のメソフェーズピッチおよび抽出した THFI、THFS の分別収率、異方性含有量、軟化点	49
Table 2-4. 5 種類のメソフェーズピッチおよび抽出した THFI、THFS の元素分析結果	50
Table 2-5. 5 種類のメソフェーズピッチから抽出した THFS の各水素種の存在比率..	52
Table 2-6. 5 種類のメソフェーズピッチから抽出した THFI および THFS の各炭素種の存在比率.....	54
Table 2-7. 加熱混合ピッチ軟化点.....	61

第 3 章

Figure 3-1. 第 3 章における研究フローチャート.....	68
Figure 3-2. CT-THFI と AR-THFS を各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像....	69
Figure 3-3. SO-THFI と AR-THFS を各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像....	70
Figure 3-4. EO-THFI と AR-THFS を各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像....	71
Figure 3-5. mN-THFI と AR-THFS を各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像...	72
Figure 3-6. AR-THFS を溶媒成分として用いた加熱混合ピッチの異方性含有量.....	73
Figure 3-7. AR-THFS を溶媒成分とした加熱混合ピッチの XRD スペクトル.....	74
Table 3-1. AR-THFS を溶媒成分とした加熱混合ピッチの軟化点と分子積層パラメータ	75

第4章

Figure 4-1. 第4章における研究フローチャート	83
Figure 4-2. 溶融紡糸装置の概略図	84
Figure 4-3. AR ピッチ、AR-THFI、AR-THFS、溶媒成分ピッチの偏光顕微鏡像	86
Figure 4-4. AR ピッチ、AR-THFI、AR-THFS、溶媒成分ピッチの分子量分布と平均分子 子量 (AMWs)	87
Figure 4-5. 各混合比率の AR-THFI/SO140 の偏光顕微鏡像	89
Figure 4-6. 各混合比率の AR-THFI/CTP140 の偏光顕微鏡像	90
Figure 4-7. 各混合比率の AR-THFI/CTP180 の偏光顕微鏡像	91
Figure 4-8. 各混合比率の AR-THFI/CTP220 の偏光顕微鏡像	92
Figure 4-9. 混合比率に対する加熱混合ピッチの異方性含有量	93
Figure 4-10. 加熱混合ピッチおよび AR ピッチ、AR-THFI、AR-THFS の XRD スペクト ル	94
Figure 4-11. 混合比率に対する CTP 由来の溶媒成分ピッチを混合した加熱混合ピッ チの d_{002} 、 $L_c(002)$ 、分子積層枚数	95
Figure 4-12. AR ピッチおよび AR-THFI/CTP180(4/6)より調製した黒鉛化繊維の表面と 断面の SEM 画像	96
Table 4-1. さまざまな加熱混合ピッチの TC 値	85
Table 4-2. AR ピッチ、AR-THFI、AR-THFS、溶媒成分ピッチの諸物性	88
Table 4-3. 各加熱混合ピッチの軟化点	93
Table 4-4. AR ピッチ、AR-THFI/CTP(4/6)由来の黒鉛化繊維の各製造過程の収率と機械 的特性	97
Table 4-5. AR ピッチ、AR-THFI/CTP180(4/6)由来の黒鉛化繊維の d_{002} と $L_c(002)$	97

第5章

Figure 5-1. 従来のメソフェーズピッチ調製法と本研究における新規の調製法の概略	107
Figure 5-2. 本研究における実験フローチャートおよび加熱混合ピッチの組み合わせ	108
Figure 5-3. 原料として用いた SO-THFS、CT-THFS の分子量分布	109
Figure 5-4. 水素化処理を経ずに SO-THFS、CT-THFS から調製したピッチの偏光顕微 鏡像	110
Figure 5-5. 水素化処理を経ずに SO-THFS、CT-THFS から調製したピッチの分子量分 布	111
Figure 5-6. 水素化処理を経ずに SO-THFS、CT-THFS から調製したメソゲン成分の分	

子量分布.....	112
Figure 5-7. 水素化を経ず調製した加熱混合ピッチと水素化により調製したメソフェーズピッチの偏光顕微鏡像	113
Figure 5-8. 加熱混合ピッチより調製した黒鉛化繊維の表面構造と断面構造の様子.....	116
Figure 5-9. 各メソゲン成分の XRD スペクトル	118
Table 5-1. 原料として用いた SO-THFS、CT-THFS の諸物性.....	109
Table 5-2. 水素化処理を経ずに SO-THFS、CT-THFS から調製したピッチの諸物性	111
Table 5-3. 水素化処理を経ずに SO-THFS、CT-THFS から調製したメソゲン成分の諸物性.....	112
Table 5-4. 水素化処理を経ずに調製した加熱混合ピッチと水素化処理により調製したメソフェーズピッチの収率と軟化点	114
Table 5-5. 加熱混合ピッチの紡糸性と得られたピッチ繊維の平均繊維径.....	115
Table 5-6. 各加熱混合ピッチより調製した黒鉛化繊維の各過程の収率と機械的特性	117
Table 5-7. 各メソゲン成分の d_{002} 、 L_c (002)、分子積層枚数.....	118

第1章 序論

第1節 メソフェーズピッチ

1.1.1 メソフェーズピッチとは

ピッチは有機化合物や石油・石炭から得られる液状物質を熱処理し重縮合させることにより製造され、出発原料や熱処理条件によって多様な特性を持たせられることから汎用性が高い材料となっている。しかし、さまざまな化学組成を持つ天然の石油や石炭から製造され、さらには高温の熱処理の際には複雑な化学反応が引き起こされるため、ピッチに含まれる化合物の種類は数千～数万種類とも言われ、その厳密な特定や製造設計は非常に難しい材料である。調製されたピッチは出発原料や軟化点、固定炭素の割合などさまざまな特性によってキャラクタライズされるが、一つの分類として光学的等方性組織を示す等方性ピッチと光学的異方性組織を示すメソフェーズピッチに大別される。特にメソフェーズピッチは高黒鉛化性、高剛性および高電気・熱伝導性などを有する高機能性炭素材の前駆体であることから工業的に代替の利かない重要な役割を担っている。

炭素化とは熱分解や重縮合反応などを通して、炭素材料の出発原料である有機化合物から炭素原子以外を放出していき、物質内の炭素含有率を高めていくプロセスである。炭素化プロセスは、その状態によって「固相炭素化」、「液相炭素化」、「気相炭素化」に分類される。メソフェーズとは液相炭素化中に発現する中間相物質である。

多種多様な有機化合物の混合物であるピッチなどを常圧下で加熱していくと、400°C付近で一部の化合物が熱分解を起こし低分子量化合物となり、蒸気性の高いものは気化して反応系から散逸する。これと同時に活性化された化合物は、高分子化や多環芳香族化を起こして高分子量化合物となり、反応系内に留まることで炭素体となる。このようなアモルファスな液相から結晶へと変化する反応系の中間相がメソフェーズと呼ばれる。このメソフェーズの挙動が生成する炭素体の結晶性や分子配向性を決定する。言い換えると、ピッチのメソフェーズ化は熱処理時における光学的等方性組織から光学的異方性組織が展開する過程である。これは1965年に現象論としてBrooksとTaylorによって発見され、多環芳香族分子の積層により発現した液晶小球体（球晶）は発生、成長、合体という段階を経て、最終的に全体が異方性組織のバルクメソフェーズとなる[1]。Figure 1-1には球晶の発生、成長、合体の様子を観察した偏光顕微鏡像を示す。

1.1.2. メソフェーズピッチの用途

メソフェーズピッチはカーボンフォーム[2-4]、リチウムイオン二次電池用の負極材[5, 6]、ニードルコークス[7-10]、炭素繊維[11-15]など、さまざまな高機能炭素材料の前駆体として重宝されている。メソフェーズピッチから製造された炭素材料は優れた力学的、熱的、化学的、電気的特性を有するため、あらゆる分野で用いられている。

・カーボンフォーム

カーボンフォームは **Figure 1-2** の走査型電子顕微鏡像より多くの気泡を持っており[2]、軽量であるだけでなく、高い熱安定性、高い耐熱衝撃性、低い熱膨張性を有している。カーボンフォームは高温ガス炉の断熱材などに使用されているほか、吸音材としての応用が研究されている[3]。

・リチウムイオン二次電池用電極

メソフェーズピッチから調製された炭素材料は、優れた黒鉛化特性を持つものが多い。このことから、リチウムイオン二次電池の負極用材料としてさまざまな研究がされている[5, 6]。負極として利用されているメソフェーズピッチ由来の炭素材料の形態はニードルコークス、炭素繊維など多岐にわたっている。

・ニードルコークス

メソフェーズピッチは、**Figure 1-3** に示す外観からわかるように炭素層面が一軸方向に配向し針状のような外観を呈するニードルコークスの前駆体としても認識されており、高温でのコークス反応によってニードルコークスに転換ができる[7]。ニードルコークスは黒鉛化性が高く、熱膨張係数や Puffing 膨張が小さく、不純物の少ないという特徴を持ち、リチウムイオン電池の負極黒鉛材料[5, 6]や黒鉛電極[7-10]として利用される。ニードルコークスの針状の炭素層配向は、前駆体であるメソフェーズピッチの分子の一方向配向に起因し、メソフェーズピッチでの分子配向の制御がニードルコークスの品質を左右する。

・炭素繊維

炭素繊維の外観を **Figure 1-4** に示す。炭素繊維は前駆体となるピッチの種類によって「等方性ピッチ由来炭素繊維」と「メソフェーズピッチ由来炭素繊維」に分類される。**Figure 1-5** に等方性ピッチ由来炭素繊維とメソフェーズピッチ由来炭素繊維の繊維断面の走査型電子顕微鏡像を示す[16]。等方性ピッチ由来炭素繊維は明確な構造がなく一様な断面であるが、メソフェーズピッチ由来炭素繊維では繊維軸方向に規則正しく黒鉛層面が配列することによって断面に縞状の組織が確認される。この繊維軸方向への配列によって炭素繊維の特性は大きく変わり、引張弾性率で見ると等方性ピッチ系では 200 GPa にも満たないが、メソフェーズピッチ系だと 900 GPa を超える繊維も製造することができる。メソフェーズピッチ由来炭素繊維は機械的特性の高さを活かして、人工衛星や産業用ロボット、コンクリート構造物の補強材、スポーツ用品などに応用されている。さらに高配向性による高い熱伝導性も有しており、電子機器の放熱シートなどに用いられている。

ピッチから製造される炭素繊維は、まず軟化点以上の温度で融かされ、その融液が小さなノズルから押し出されることでピッチ繊維となる。この熔融紡糸により作られたピッチ繊維は炭素化工程での熔融を防ぐため、不融化（酸化処理）される。不融化したピッチ繊維は

不活性雰囲気中で炭素化処理され炭素繊維となる。

1.1.3. メソフェーズピッチの調製方法

メソフェーズピッチの調製では、比較的簡便な熱処理で調製できる等方性ピッチのよりも高温での熱処理が必要である。メソフェーズピッチはそのもので利用する材料ではなく、上述したような高黒鉛化性や高配向性炭素材料の前駆体であり、液相炭素化反応の段階で生じる中間相である。つまり、中間相であるメソフェーズピッチを任意に制御すれば、あらゆる用途に合わせた炭素材料の設計が可能なのはずである。炭素化反応も一般の化学反応の例に違わず、出発原料と反応条件に支配される。この際、通常の化学反応では出発原料も生成物も明確な構造が規定されるが、炭素化反応における出発原料の多くは数千から数万種の化合物の混合物であるため、生成物の構造は必ずしも一義的ではない。

Ohtani はテトラベンゾフェナジンを 500°C 以上で熱処理することにより、メソフェーズピッチが調製できることを初めて見出した[17]。しかし、このメソフェーズピッチの紡糸温度は 390°C~440°C と極めて高く、かつテトラベンゾフェナジンが高価な物質であるため、商業的な炭素繊維の前駆体としては不適當であった。

その後、Singer らは急激な窒素流入下で石油ピッチを加熱し、軟化点 300°C 以下のメソフェーズピッチを調製した[18, 19]。このメソフェーズピッチは 350°C ほどで紡糸することができ、得られ炭素繊維も良好な弾性を示すため商業化にも成功した。

Diefendorf らは、メソフェーズピッチを形成する成分を溶媒抽出する方法を導入した[20]。この方法で調製されたメソフェーズピッチの溶解度は従来の物よりも高いが、収率はさらに低下する。

Mochida らはメソゲン分子中のナフテンおよび短いアルキル基がメソフェーズピッチの安定した紡糸、適当な不融化時の反応性を保つために重要であることを見出した[21]。しかし、従来のメソフェーズピッチはコールタール (Coal tar: CT) や流動床式接触分解 (Fluidized catalytic cracking: FCC) での残留物から調製されるため、これらの官能基を制御することは非常に難しく、調製したメソフェーズピッチも軟化点が高く、酸化反応性も乏しい。また、Yamada らは、メソフェーズピッチ調製前に水素供与溶媒を用いてピッチを水素化し、前駆体ピッチにナフテン環を導入することでメソフェーズピッチの改質を行った[22]。結果的には、得られたメソフェーズに残ったナフテン環は少量であり、メソフェーズピッチの収率が減少してしまったため、水素化工程はコストを大幅に上げる原因となった。

さらに、Mochida らは塩化アルミニウムを触媒として用いることによりメソフェーズピッチが調製できることを報告している[23-25]。Mochida らは、ナフタレンやエチレンタールを出発原料、塩化アルミニウムを触媒として熱処理を行い、可紡糸性のメソフェーズピッチを調製した。**Figure 1-6** にはナフタレンを出発原料とした時の反応機構を示す[23]。塩化アルミニウムを除いた後、前駆体ピッチをさらに熱処理し、メソフェーズピッチを得る。このメ

ソフフェーズピッチは従来に比べて、多くのナフテン環を有しているため軟化点が低く、溶解性も高い。しかし、触媒として使用された塩化アルミニウムを完全に除去することは難しいため、残留した塩化アルミニウムは炭素繊維の物性を著しく劣化させる。

また、Mochida らは超酸性の Friedel-Crafts 触媒である HF/BF₃ を触媒としたメソフフェーズピッチの調製についても報告している[26-30]。HF/BF₃ はナフタレンのような芳香族炭化水素にプロトンが付加し、**Figure 1-7** に示すように縮重合していく。ナフタレンを出発原料とするメソフフェーズピッチは高性能なピッチ系炭素繊維に好適な前駆体であり、国内では高く評価されてきた。三菱ガス化学は、このメソフフェーズピッチを「AR ピッチ」と名付け、1991 年に生産を開始している。

1.1.4. メソフフェーズピッチの分子構造

メソフフェーズピッチの分子構造は、ピッチの物性や誘導を考察するうえで極めて重要である。Mochida らは、アセナフチレンの炭素化初期に生成するキノリン不溶分（Quinoline Insoluble : QI）の球晶を水素化あるいは還元的アルキル化により可溶化し、化学分析、分光分析からその構成分子の化学構造を推定した[31, 32]。芳香環数の比較的小さい 6-15 Å 程度の芳香環がフェニル-フェニルあるいはメチレン鎖などで連結し、分子量 400-4000 程度の巨大分子を形成していると考えた。ここで、分子量が広く分布していることが注目されるが、球晶内では巨大分子を核として、低分子量の分子も π - π 相互作用により積層し異方性を示す。また、球晶は低分子量成分によりわずかに熱可塑性を示すが、キノリンには不溶になっている。このような構造単位と構造分布を基本とする分子群がメソフフェーズピッチを形成しているとすれば、メソフフェーズピッチの性質は構造単位と構造分布に依存するはずであり、用途に合わせた材料設計が可能であると考えられる。また、メソフフェーズピッチの構成分子の化学構造ならびに構造分布は、原料や調製条件に大きく左右される。

Mochida らは、石油系ピッチである A240 とコールタールピッチ（Coal tar pitch : CTP）から同一の条件でメソフフェーズピッチを調製し、これらを構成する成分の構造の違いを調査した[21]。A240 から得られたテトラヒドロフラン不溶分-ピリジン可溶分（Tetrahydrofuran insoluble-Pyridine soluble : THFI-PS）はアニールにより光学的異方性組織を示したが、CTP から得られた THFI-PS は光学的等方性組織であった。両成分の構造解析結果を **Table 1-1** に示した。A240 の THFI-PS は高い分子量や比較的高い芳香族度 f_a を有するため積層配向しやすいにもかかわらず、ナフテン水素およびアルキル基も豊富なため溶解度が高くなっていると思われる。つまり、一つの構造で光学的異方性と溶解性を同時に発現できる。一方、CTP から抽出した THFI-PS は等方性であることを考慮すると、THFI-PS 単独では分子の大きさが光学的異方性を示すには十分ではなく、メソフフェーズピッチ中では QI などのような巨大分子の積層間に位置して、異方性を示していると考えられる。White らはメソフフェーズピッチの詳細な構造モデルを描いた[33]。ここでは上述のナフテン水素ならびに短鎖アルキル基

が重要であることを考慮しており、**Figure 1-8** のような構造を有するものとして示されている。

メソフェーズピッチの光学的異方性組織は、構成分子が積層をなしていることで発現すると言われている。このため、メソフェーズピッチは、炭素化温度よりもさらに高い 2000°C 以上での熱処理において容易に黒鉛化が進行する。黒鉛化工程では、炭素六角網面が成長するとともに積層規則性も向上する。**Figure 1-9** は熱処理温度に対する黒鉛化質の発達状態のイメージである[34]。1100 K での炭素原子以外の元素を含み炭素六角網面も発達していない状態から、温度を上げていくにしたがい異種元素の含有量が減少し、網面が発達することで積層の規則性も上がっていく。

近年、我々のグループは、合成炭素/グラファイト材料が階層的なドメイン構造で構成されていることを報告し、黒鉛化特性か非黒鉛化特性かどうかは前駆体であるメソフェーズピッチのドメイン構造の違いによって分類できることを示唆した[35-37]。**Figure 1-10** に階層的なドメイン構造の形成メカニズムをまとめた[36, 38]。分子積層ユニットが特定のサイズより大きい場合（セクションⅡ）、分子積層ユニットは互いに連なることにより黒鉛化可能なマイクロドメインが形成される（セクションⅢ）。このマイクロドメインは独立して存在することはできず、ラメラ状またはチューブ状ドメインなどのより大きなドメインとなる（セクションⅣ）[37]。そして、このようなラメラ状やチューブ状ドメインは、光学的異方性組織を示すように自発的に配置される。つまり、前駆体であるメソフェーズピッチの分子積層ユニットのサイズは、黒鉛化可能かどうかに関分類するための決定的な要因となる。**Figure 1-10** のセクションⅣでは、メソゲン成分の濃度がある値（**1.1.6 節**で詳述）を超えると、メソフェーズピッチのリオトロピック液晶構造の形成メカニズムが新たに追加された。

1.1.5. メソフェーズピッチの液晶的解釈

メソフェーズピッチは偏光顕微鏡観察において光学的異方性を示すことから「液晶ピッチ」とも呼ばれている。

一般的な液晶は結晶状態と液体状態の中間状態の物質を指し、結晶の分子配列規則性と液体の流動性の両方の性質を有する。液晶物質の構成分子は棒状や円盤状で、分子がある方向に関しての規則性を保ちつつ、その重心位置は無秩序に配列している。液晶はその発現機構によってリオトロピック液晶とサーモトロピック液晶に分類される。リオトロピック液晶とは、多成分からなり温度と成分の構成によって液晶状態を発現する液晶のことである。また、サーモトロピック液晶とは、単一または多成分系で温度の変化によって液晶状態を発現する液晶のことである[39, 40]。

メソフェーズピッチを液晶ピッチとして捉え、多成分からなるリオトロピック液晶として解釈することで、その光学的異方性組織の発現メカニズムを議論できると考えられている。先行研究においては、ピッチのベンゼン不溶分（Benzene insoluble : BI）とベンゼン可

溶分 (Benzene soluble : BS) を種々の割合で混合することで光学的異方性組織の発現度の異なるピッチの観察がされており (Figure 1-11)、メソフェーズピッチが実際にリオトロピック液晶的性質を示すことが報告されている[41]。また、メソフェーズピッチの異方性含有量は高温での熔融状態において減少することが確認されており、サーモトロピック液晶としての性質も有していると報告されている[42]。

1.1.6. メソゲン成分と溶媒成分

リオトロピック液晶には、光学的異方性組織を形成する「配向性分子 (メソゲン成分)」と、分子の自由挙動を許容するための溶媒的作用を示す「溶媒成分」が含まれる。メソフェーズピッチにおけるメソゲン成分は分子量が大きな多環芳香族化合物で硬く、ファンデルワールス力により積層しやすい化合物群であり、溶媒成分は分子量が小さな化合物や脂肪族炭素が多く柔らかい化合物であると予測される。Figure 1-12 にメソフェーズピッチを構成する化合物群の分子量分布モデルを示す。Figure 1-12 の横軸は分子量の大きさを表しており、メソフェーズピッチ内にはピッチの性質を特徴づける平均的な分子量を有する化合物の他にも、さまざまな分子量の化合物が存在している。メソフェーズピッチに含まれる化合物の種類は数千種とも数万種とも言われており、これらの化合物は大まかにメソゲン成分と溶媒成分に区別して捉えることができる。また、メソゲン成分と溶媒成分の相溶性は温度によって変化し、バルクメソフェーズの発現に大きく影響すると推測される。さらに、これらメソゲン成分と溶媒成分の区別は温度によって逐次変化し、常温ではメソゲン成分として振舞う化合物も高温状態では溶媒成分の挙動に変化することもあると考えられる。これらを統合的に解釈し、メソゲン成分の組織構造変化を厳密に捉えることができれば、さらなるメソフェーズピッチ発現機構への理解が深まることが期待される。

近年、我々はメソフェーズピッチをリオトロピック液晶として認識し、異方性組織の発現機構に関するいくつかの研究を行った [38]。この研究では、代表的な紡糸用のメソフェーズピッチである AR ピッチをテトラヒドロフラン (Tetrahydrofuran : THF) で溶媒分別することにより、100 vol.%光学的に異方性のメソゲン成分と 100 vol.%光学的に等方性の溶媒に分離することに成功した (Figure 1-13)。AR ピッチのメソゲン成分である THF 不溶分 (AR-THF insoluble : AR-THFI) は 300°C以上の高温においてもほとんど融けない。一方で AR ピッチの溶媒成分である THF 可溶分 (AR-THF soluble : AR-THFS) は 140°Cの軟化点を示し、溶媒分別前の AR ピッチの軟化点よりも約 100°Cも低くなった。

また、我々は AR-THFI と AR-THFS をさまざまな比率で混合し新たなピッチを調製し、メソゲン成分の混合比率と異方性含有量の関係を調査した。Figure 1-14 には、調製したピッチの室温および高温での異方性含有量をプロットとしたグラフと、調製したピッチの偏光顕微鏡像を示す。混合したメソゲン成分 (AR-THFI) の量の増加とともに、調製したピッチの異方性含有量も増加した。この結果から、メソフェーズピッチはリオトロピック液晶で

あり、さらに 100 vol.%の異方性組織を得るには溶媒成分に対して一定値以上の濃度のメソゲン成分が必要であることが確認された。ここでは、100 vol.%異方性組織の発現に必要なメソゲン成分の最小量を「閾値濃度 (Thresholding concentration : TC)」として定義した。つまり、AR ピッチの場合、AR-THFS (溶媒成分) に対する AR-THFI (メソゲン成分) の TC 値は、室温で 50 wt.%、熔融状態で 60 wt.%であると評価した。

さらに、我々は X 線回折 (X-ray diffraction : XRD) での測定により、調製したピッチの分子積層の状態を室温下、高温下において調査した。**Figure 1-15** から読み取れるように、室温状態、高温状態どちらにおいても AR-THFS は AR-THFI よりも小さい分子積層枚数を示した。特に熔融状態で等方性を示すものは、分子積層枚数が 1 枚であることが確認された。このとき、等方性溶媒成分は Korai らが示したように熔融により分解したほぼ単一の分子状態となる[43]。もう一つの注目すべき点は、メソゲン成分の混合比率が高いピッチは高温時において、積層枚数が 1 枚にならないことである。

我々は上記の研究結果をもとに、高温時におけるメソゲン成分と溶媒成分の分子積層の変化と、メソゲン成分と溶媒成分の加熱混合によって調製されたピッチの変化を推察した (**Figure 1-16**)。重要なポイントを以下にまとめた。

1. メソゲン成分の分子積層枚数は、固体状態 (室温時) と熔融状態 (高温時) で類似している。つまり、メソゲン成分を形成している単位は平面状の分子ではなく、特定の積層をなしている分子積層ユニットである。
2. 溶媒成分の分子積層枚数は、固体状態 (室温時) と熔融状態 (高温時) で異なる。溶媒成分中の分子は、固体状態では分子構造によって一部またはすべてが積層を作っている。しかし、熔融状態ではほとんどの分子が積層を解体している状態で存在する。
3. 固体状態で 100 vol.%異方性組織を示した加熱混合ピッチの分子積層枚数は、熔融状態ではメソゲン成分の分子積層枚数より若干少ないが、固体状態では同等である。

メソゲン成分と溶媒成分の分子構造的な違いは、メソゲン成分は容易に積層を形成し、熔融状態でも積層を維持できる分子構造を持たなければならないのに対し、溶媒成分は熔融状態で積層を解体し分子状態で存在できるような分子構造である必要がある。

第2節 本研究の目的と本論文の概要

高機能炭素材料の前駆体として用いられてきたメソフェーズピッチは、コールタールや重質油を原料として製造されており光学的な異方性を示す。さまざまな炭素材料の中でも炭素繊維は、その軽くて強いという特異な性質（低比重および高強度）から航空産業や自動車などの軽量化に伴う省エネルギー産業で重宝されており、現在もさらなる用途が模索されている。本研究グループは炭素繊維の用途拡大のためメソフェーズピッチ系炭素繊維に注目し、その製造コストの低減に向けて継続的に研究している。メソフェーズピッチ系炭素繊維の製造コストが高くなる原因の1つとして、前駆体であるメソフェーズピッチの低い製造収率が挙げられる。そこで本博士論文では、炭素繊維紡糸用メソフェーズピッチの高収率調製法の開発を目的とした。

メソフェーズピッチの光学的異方性の発現はピッチ中の平板状分子の積層に由来するものだと考えられている。近年、本研究グループはメソフェーズピッチの一種であるARピッチが分子積層を形成している「メソゲン成分」と高温溶融状態でメソゲン成分の自由挙動を許容する「溶媒成分」で構成されており、「リオトロピック液晶」と見なすことができることを示した。もしメソフェーズピッチ全般がリオトロピック液晶であるならば、メソフェーズピッチの調製方法には改善の余地があり、メソフェーズピッチの収率を大きく向上できる可能性がある。例えば、現行のメソフェーズピッチ製造ではメソゲン成分と溶媒成分の双方を含む原料を同時に処理するため、工程の一つである水素化処理ではメソゲン成分も低分子化されてしまい、過剰な量の溶媒成分が生成する。この過剰な溶媒成分は後続の熱処理において除去されるため、メソフェーズピッチの収率は非常に低いものとなる。これに対し、リオトロピック液晶であるという認識に基づけば、それぞれの成分に対して別々に適切な処理を調製した後にそれらを混ぜ合わせることでメソフェーズピッチを得うる。つまり、片方の成分には必要だが、もう片方の成分には不要もしくは悪影響を及ぼす処理を避けることができ、メソフェーズピッチ製造の自由度が向上するのみならず高収率化が期待できると考えた。

本論文の概要は以下のとおりである。なお、上記目的達成のため行った研究項目およびその関係性を **Figure 1-17** に示す。

【第1章】

メソフェーズピッチに関する背景およびこれまでの知見について紹介した。特に、メソフェーズピッチの用途や従来のメソフェーズピッチの調製方法、メソフェーズピッチが持つ液晶的特性、そしてメソフェーズピッチを構成する2つの成分について述べた。

【第2章】

多様なメソフェーズピッチを用い、メソフェーズピッチがリオトロピック液晶特性を一般に有することを示した。

先行研究において、メソフェーズピッチはリオトロピック液晶特性を持つことが示唆さ

れた。しかし、このような研究は AR ピッチのみに行われたものであり、リオトロピック液晶特性は AR ピッチに特異な性質である可能性がある。そこで、**第 2 章**では、原料や製造方法が異なるさまざまなメソフェーズピッチを用いて、それらのリオトロピック液晶特性の有無を確認した。この研究では AR ピッチ、コールタール由来のメソフェーズピッチ、スラリーオイル由来のメソフェーズピッチ、エチレンボトム由来のメソフェーズピッチ、メチルナフタレン由来のメソフェーズピッチを用意した。

【第 3 章および第 4 章】

メソフェーズピッチを構成するメソゲン成分および溶媒成分それぞれの物性が得られるメソフェーズピッチの異方性発現性に与える影響について、個別に検討した結果を示した。

第 2 章においてメソフェーズピッチのリオトロピック液晶特性は、メソフェーズピッチの原料や製造方法の違いによって左右されないことを確認した。しかし、原料や製造方法の違いによって、それぞれのメソフェーズピッチの TC 値（ピッチが 100 vol.%の異方性組織を示すのに必要なメソゲン成分の最低濃度）が異なることがわかった。これは、メソフェーズピッチに含まれているメソゲン成分や溶媒成分の物性が異なるためだと推察した。そこで、**第 3 章**ではメソゲン成分の違いによって、**第 4 章**では溶媒成分の違いによって加熱混合して得られるメソフェーズピッチへの影響を調査した。

第 3 章では、溶媒成分を AR-THFS に統一し、さまざまなメソフェーズピッチから抽出したメソゲン成分と加熱混合することにより、メソフェーズピッチへの影響を調査した。

第 4 章では、メソゲン成分を AR-THFI に統一し、さまざまなメソフェーズピッチから抽出した溶媒成分と加熱混合することにより、得られるメソフェーズピッチへの影響を調査した。また、**第 4 章**では、メソフェーズピッチから抽出した溶媒成分ではなく、個別に調製した等方性ピッチを加熱混合することで、等方性ピッチが溶媒成分として機能するかどうかの評価も行った。

【第 5 章】

メソフェーズピッチのリオトロピック液晶特性に基づき、個別に用意したメソゲン成分と溶媒成分を加熱混合して、高収率なメソフェーズピッチを調製した。

第 3 章および**第 4 章**より、メソゲン成分と溶媒成分を別々の処理によって調製しても、100 vol.%の異方性を持つメソフェーズピッチが得られるということがわかった。そこで、低収率化の原因である過酷な条件での熱処理や水素化処理を経ない方法で調製したメソゲン成分に対して、30～40 vol.%の異方性を含有したピッチを溶媒成分として加熱混合することで、最終的に得られるメソフェーズピッチの高収率化を図った。

【第 6 章】

本研究により得られた主な成果について総括した。

参考文献

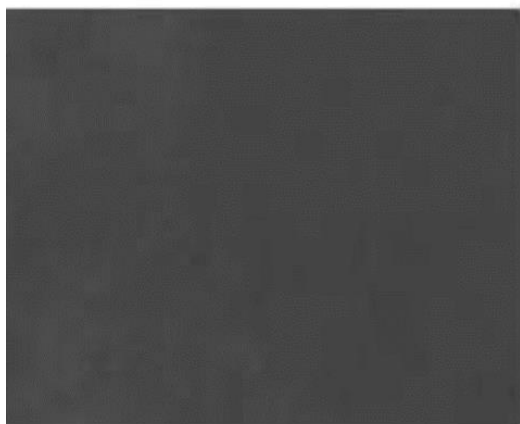
- [1] J.D. Brooks, G.H. Taylor, “The formation of graphitizing carbons from the liquid phase”, *Carbon*, **3**, 185-193 (1965).
- [2] J. Klett, R. Hardy, E. Romine, C. Walls, T. Burchell, “High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties”, *Carbon*, **38**, 953-973 (2000).
- [3] N. Gao, B. Cheng, H. Hou, R. Zhang, “Mesophase pitch based carbon foams as sound absorbers”, *Materials Letters*, **212**, 243-246 (2018).
- [4] W. Deng, T. Li, H. Li, X. Liu, A. Dang, Y. Liu, H. Wu, “Controllable graphitization degree of carbon foam bulk toward electromagnetic wave attenuation loss behavior”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **618**, 129-140 (2022).
- [5] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, “Recent development of carbon materials for Li ion batteries”, *Carbon*, **38**, 183-197 (2000).
- [6] Y. Sato, K. Nagayama, Y. Sato, T. Takamura, “A promising active anode material of Li-ion battery for hybrid electric vehicle use”, *Journal of Power Sources*, **189**, 490-493 (2009).
- [7] A.N. Sawarkar, A.B. Pandit, S.D. Samant, J.B. Joshi, “Petroleum Residue Upgrading Via Delayed Coking: A Review”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **85**, 1-24 (2007).
- [8] X. Cheng, Q. Zha, J. Zhong, X. Yang, “Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene”, *Fuel*, **88**, 2188-2192 (2009).
- [9] J. Liu, X. Chen, D. Liang, Q. Xie, “Thermodynamic study of phase transition behavior between the isotropic phase and mesophase using benzene-soluble and benzene-insoluble as phase indicators”, *Fuel Processing Technology*, **198**, 106232 (2020).
- [10] Acciarri Jerry A., Stockman Gordon H., *Oil and Gas Journal*, **87**, 118-120 (1989).
- [11] I. Mochida, S.H. Yoon, N. Takano, F. Fortin, Y. Korai, K. Yokokawa, “MICROSTRUCTURE OF MESOPHASE PITCH-BASED CARBON FIBER AND ITS CONTROL”, *Carbon*, **34**, 941-956 (1996).
- [12] I. Mochida, Y. Korai, C.H. Ku, F. Watanabe, Y. Sakai, “Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch”, *Carbon*, **38**, 305-328 (2000).
- [13] J. Guo, H. Zhu, H. Xu, A. Westwood, X. Li, “Spinnable Mesophase Pitch Prepared via Co-carbonization of Fluid Catalytic Cracking Decant Oil and Synthetic Naphthalene Pitch”, *Energy and Fuels*, **34**, 2566-2573 (2020).
- [14] H. Shimanoe, T. Mashio, K. Nakabayashi, T. Inoue, M. Hamaguchi, J. Miyawaki, I. Mochida, S.H. Yoon, “Manufacturing spinnable mesophase pitch using direct coal extracted fraction and its derived mesophase pitch based carbon fiber”, *Carbon*, **158**, 922-929 (2020).
- [15] C. Daulbayev, B. Kaidar, F. Sultanov, B. Bakbolat, G. Smagulova, Z. Mansurov, “The recent progress in pitch derived carbon fibers applications. A Review”, *South African Journal of*

Chemical Engineering, **38**, 9-20 (2021).

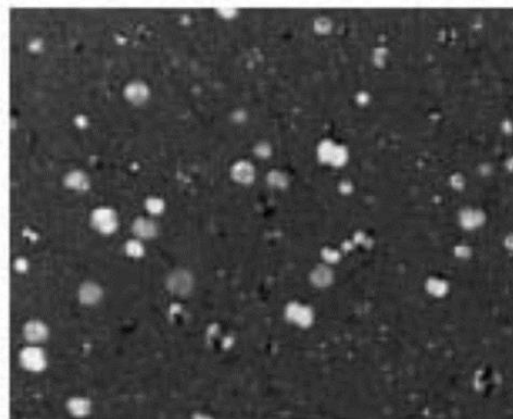
- [16] 高濱 裕宣, 第30回複合材料セミナー資料, **2**, 3 (2017).
- [17] S. Ohtani, S. Watanabe, "High Modulus Carbon Fibers from Pitch Materials", *Bull.Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3710-3714 (1972).
- [18] L. S. Singer, "THE MESOPHASE AND HIGH MODULUS CARBON FIBERS FROM PITCH", *Carbon*, **16**, 409-415 (1978).
- [19] L. S. Singer, "Carbon fibres from mesophase pitch", *Fuel*, **60**, 839-847 (1981).
- [20] 特開 昭 54-160427.
- [21] Y. Korai, I. Mochida, "PREPARATION AND PROPERTIES OF CARBONACEOUS MESOPHASE-I SOLUBLE MESOPHASE PRODUCED FROM A240 AND COAL TAR PITCH", *Carbon*, **23**, 97-103 (1985).
- [22] 特開 昭 58-18421.
- [23] I. Mochida, K. Maeda, K. Takeshita, "Carbonization Reactions of Organic Compounds", *有機合成化学*, **38**, 433-446 (1980).
- [24] I. Mochida, Y. Sone, Y. Korai, "Reflux modification of ethylene tar pitch into mesophase pitch precursor using less aluminium chloride", *Journal of materials science letters*, **4**, 1237-1240 (1985).
- [25] I. Mochida, Y. Sone, Y. Korai, "PREPARATION AND PROPERTIES OF CARBONACEOUS MESOPHASE-II HIGHLY SOLUBLE MESOPHASE FROM ETHYLENE TAR MODIFIED USING ALUMINUM CHLORIDE AS A CATALYST", *Carbon*, **23**, 175-178 (1985).
- [26] I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, H. Otsuka, Y. Sakai, S. Fujiyama, "PREPARATION OF MESOPHASE PITCH FROM AROMATIC HYDROCARBONS BY THE AID OF HF/BF₃", *Carbon*, **28**, 311-319 (1990).
- [27] I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, Y. Sakai, S. Fujiyama, "Mesophase Pitch Derived from Isotropic Anthracene Pitch Produced Catalytically with HF/BF₃", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2945-2950 (1990).
- [28] Y. Korai, M. Nakamura, I. Mochida, Y. Sakai, S. Fujiyama, "MESOPHASE PITCHES PREPARED FROM METHYLNAPHTHALENE BY THE AID OF HF/BF₃", *Carbon*, **29**, 561-567 (1991).
- [29] I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, Y. Sakai, S. Fujiyama, H. Toshima, T. Hino, "MESOPHASE PITCH CATALYTICALLY PREPARED FROM ANTHRACENE WITH HF/BF₃", *Carbon*, **30**, 55-61 (1992).
- [30] I. Mochida, S. H. Yoon, Korai, K. Kanno, Y. Sakai, M. Komatsu, *Chemtech*, **25**, 29-37 (1995).
- [31] I. Mochida, K. Maeda and K. Takeshita, "STRUCTURE OF ANISOTROPIC SPHERES OBTAINED IN THE COURSE OF NEEDLE COKE FORMATION", *Carbon*, **15**, 17-23 (1977).
- [32] I. Mochida, K. Maeda and K. Takeshita, "COMPARATIVE STUDY OF THE CHEMICAL

STRUCTURE OF THE DISK-LIKE COMPONENTS IN THE QUINOLINE INSOLUBLES”,
Carbon, **16**, 459-467 (1978).

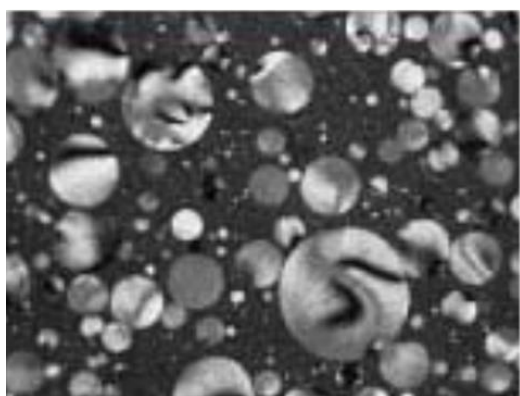
- [33] J. L. White, M. Buechler, *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints*, **29**, 388-397 (1984).
- [34] H. Marsh, G. Griffith, “New process and new applications”, *Proc. Int. Symp. On CARBON*, Kagaku Gijitsu-sha, Toyohashi, Tokyo, Japan, p. 81 (1982).
- [35] I. Mochida, S.H. Yoon, S.Y. Lim, S.H. Hong, “Progress and effectiveness of structural models of carbon”, *TANSO*, **215**, 274-284 (2004).
- [36] D.W. Kim, H.S. Kil, J. Kim, I. Mochida, K. Nakabayashi, C.K. Rhee, J. Miyawaki, S.H. Yoon, “Highly graphitized carbon from non-graphitizable raw material and its formation mechanism based on domain theory”, *Carbon*, **121**, 301-308 (2017).
- [37] K. Nakabayashi, J. Miyawaki, I. Mochida, S.H. Yoon, “Recognition and applications of hierarchical domain structural analysis for synthetic carbons”, *TANSO*, **283**, 99-107 (2018).
- [38] H. Shimanoe, T. Mashio, H. Nakashima, S. Ko, Y.P. Jeon, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, S.H. Yoon, “Correlation between molecular stacking and anisotropic texture in spinnable mesophase pitch”, *Carbon*, **192**, 395-404 (2022).
- [39] 竹添秀男, 渡辺順次, “液晶・高分子入門”, 裳華房, (2014).
- [40] 小出直之, “液晶ポリマーの開発技術 -高性能・高機能化-“, シーエムシー出版, (2009).
- [41] I. Mochida, Y. Korai, “Chemistry of Mesophase Pitch for its Preparation and Property Design”, *J. Fuel. Soc. Jpn.*, **64**, 796-808 (1985).
- [42] S. Lee, Y. Eom, B.J. Kim, I. Mochida, S.H. Yoon, B.C. Kim, “The thermotropic liquid crystalline behavior of mesophase pitches with different chemical structures”, *Carbon*, **81**, 694-701 (2015).
- [43] Y. Korai, I. Mochida, “MOLECULAR ASSEMBLY OF MESOPHASE AND ISOTROPIC PITCHES AT THEIR FUSED STATE”, *Carbon*, **30**, 1019-1024 (1992).



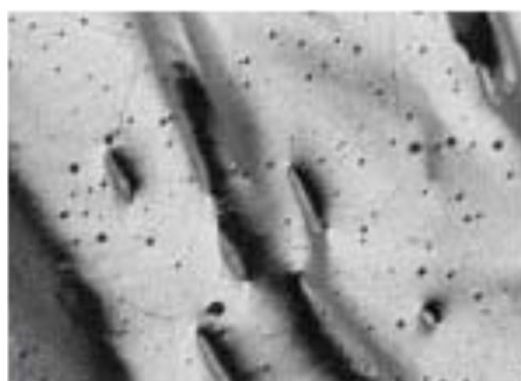
A



B



C



D

Figure 1-1. ピッチの炭素化プロセスにおける偏光顕微鏡像

A：全面等方性組織、B：球晶の発生、C：球晶の成長・合体、D：全面異方性組織

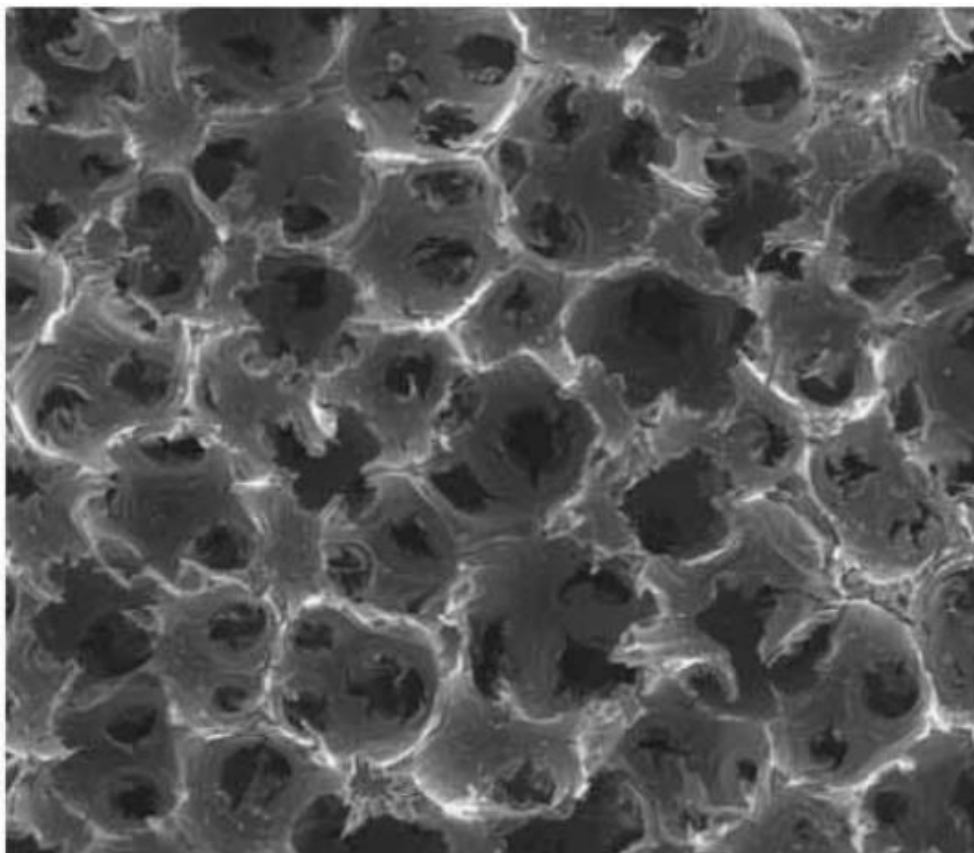


Figure 1-2. カーボンフォームの走査型電子顕微鏡 [2]



Figure 1-3. ニードルコークスの外観



Figure 1-4. 炭素繊維の外観

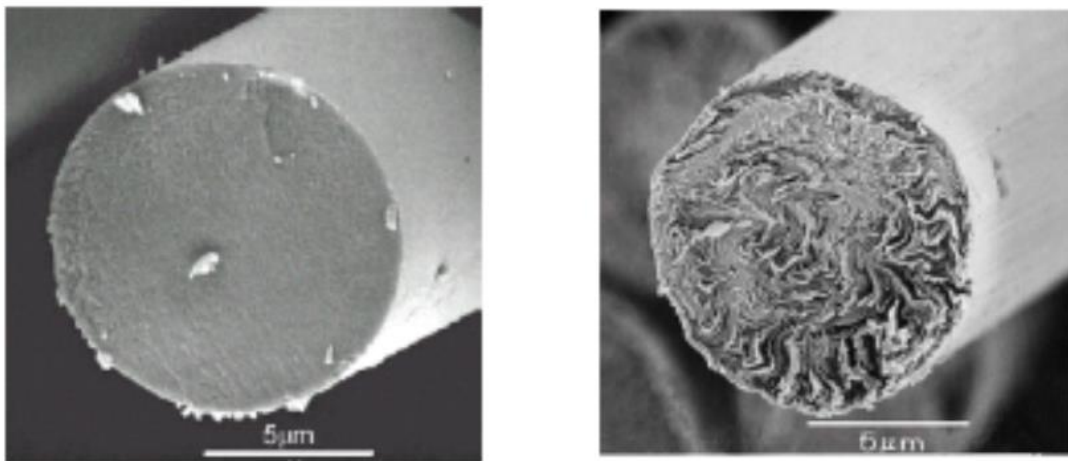


Figure 1-5. ピッチ由来の炭素繊維の断面像 [16]

左：等方性ピッチ由来炭素繊維、右：メソフェーズピッチ由来炭素繊維

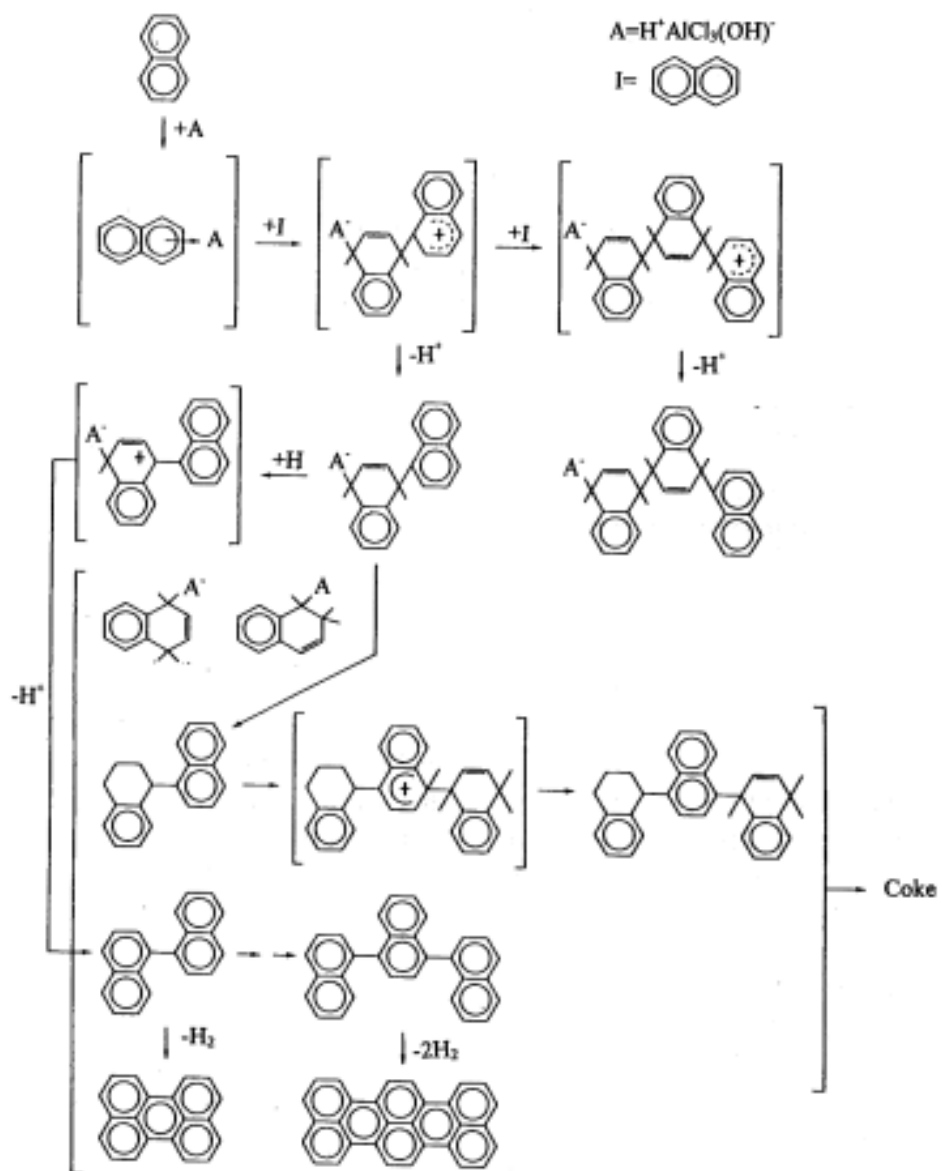


Figure 1-6. 触媒として塩化アルミニウムを用いたナフタレンの重合反応 [23]

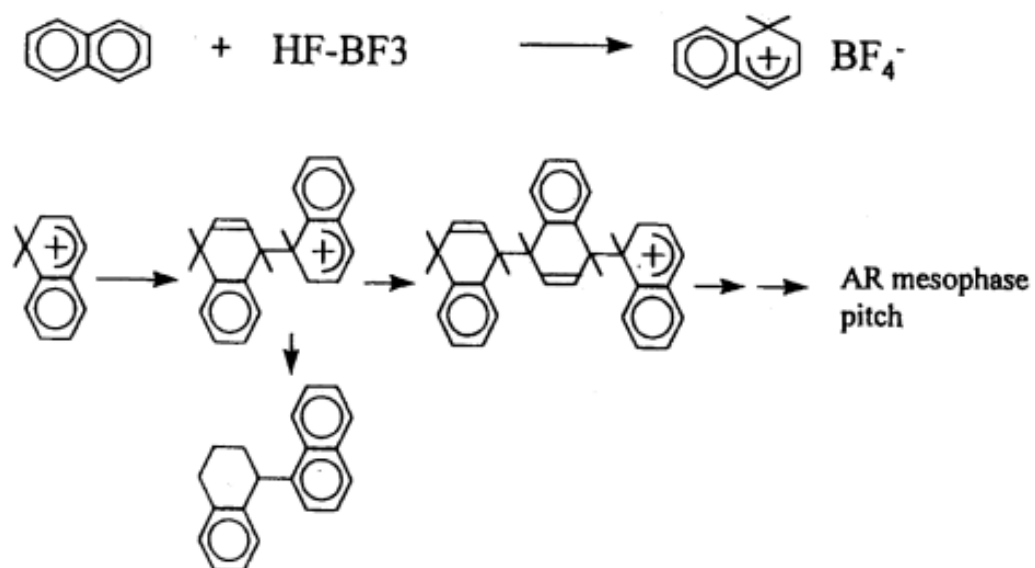


Figure 1-7. 触媒としてHF/BF₃を用いたナフタレンの重合反応

Table 1-1. A240およびCTPから調製したメソフェーズピッチのTHFSとTHFI-PS成分の構造解析結果 [21]

		f_a^{*1}	AMWs ^{*2}	Runs ^{*3}	σ^{*4}
A240	THFS	0.84	540	0.1	0.19
	THFI-PS	0.88	1800	5.7	0.19
CTP	THFS	0.86	380	0.0	0.14
	THFI-PS	0.96	860	0.0	0.12

*1 芳香族度 (Carbon aromaticity : f_a)

*2 平均分子量 (Average molecular wights : AMWs)

*3 構造ユニット当たりのナフタレン環の数 (Runs)

*4 構造ユニット当たりの側鎖の数 (σ)

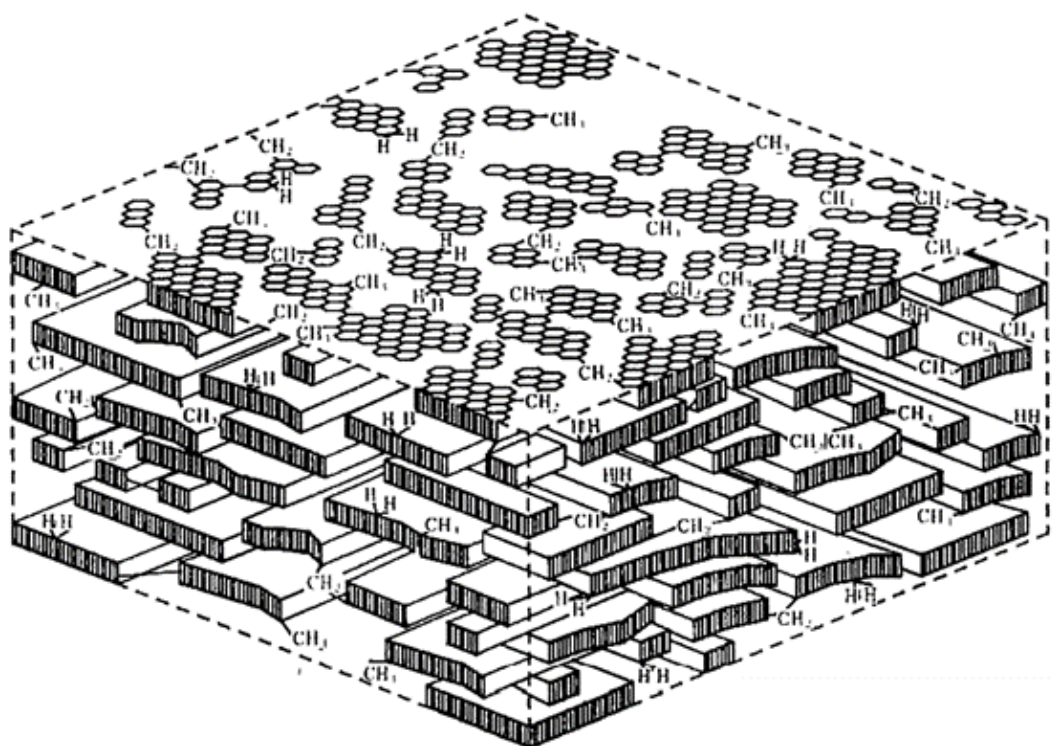


Figure 1-8. メソフェーズピッチの構造モデル [33]

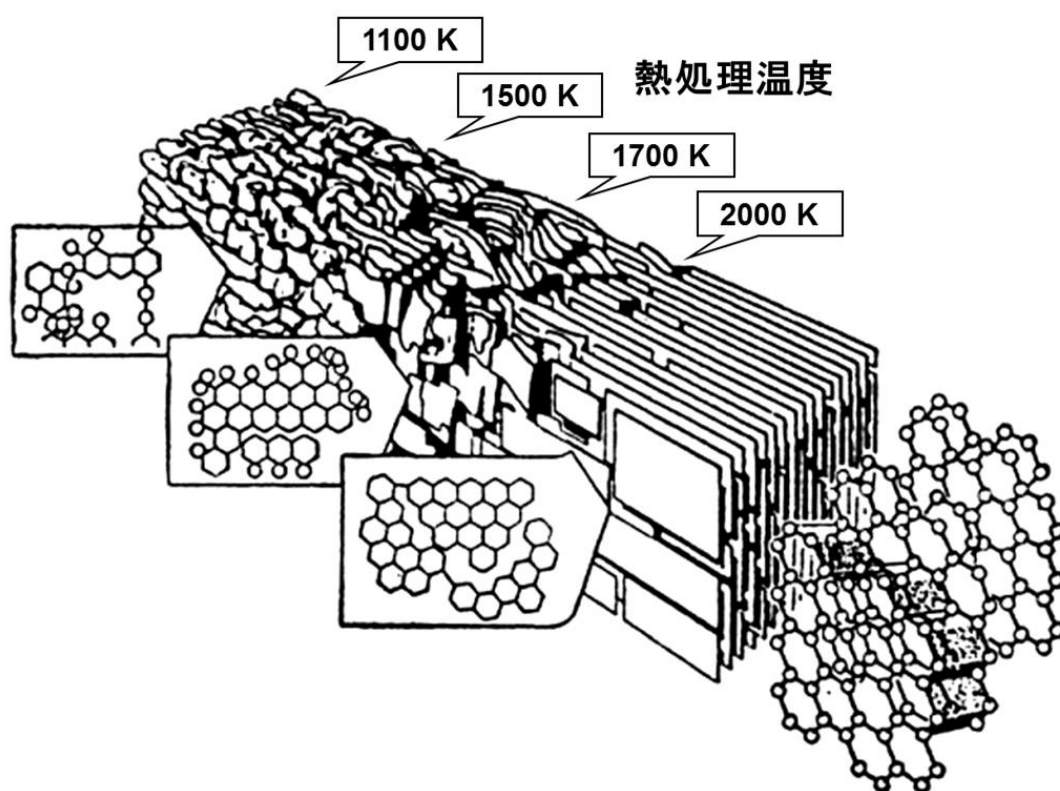


Figure 1-9. 熱処理温度による炭素結晶構造変化のイメージ [34]

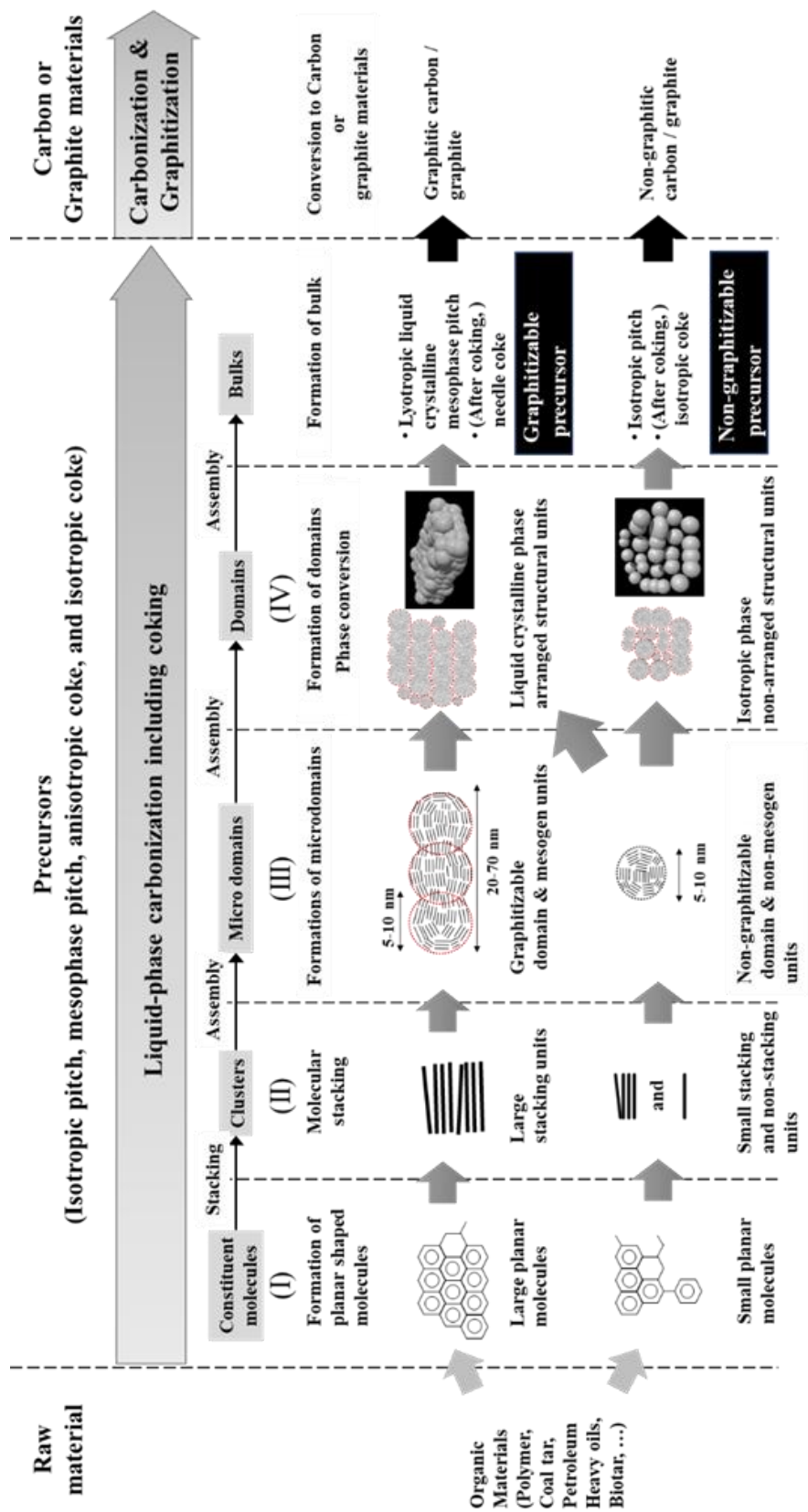
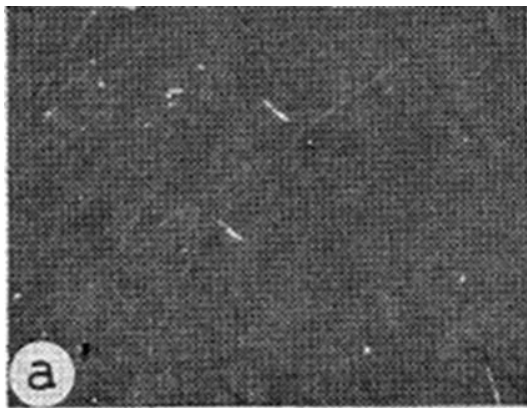
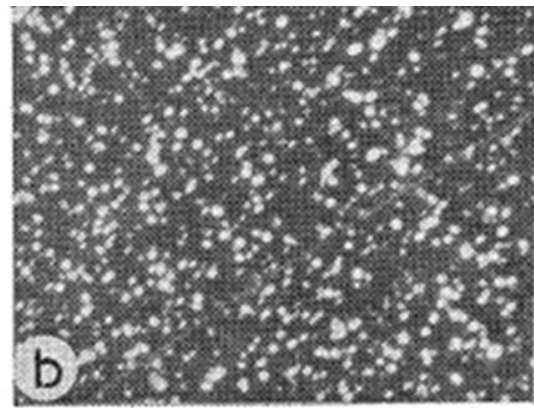


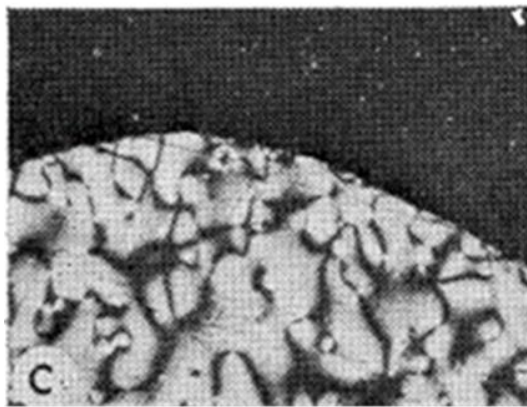
Figure 1-10. メソフェーズピッチの階層的なドメイン構造の形成メカニズム



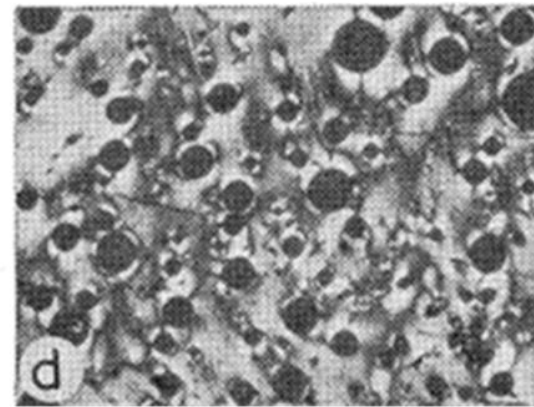
BI 0 wt%



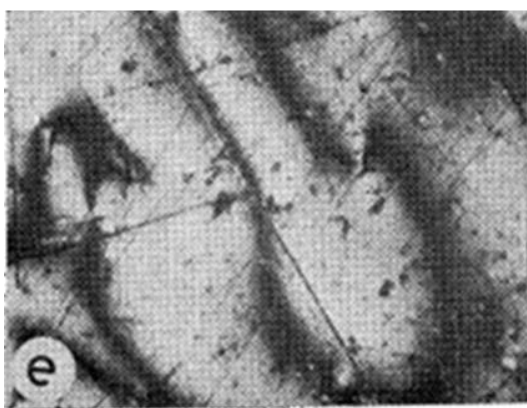
BI 50 wt%



BI 60 wt%



BI 75 wt%



BI 100 wt%

Figure 1-11. BIとBSを種々の割合で混合し得られたピッチの光学的組織 [41]

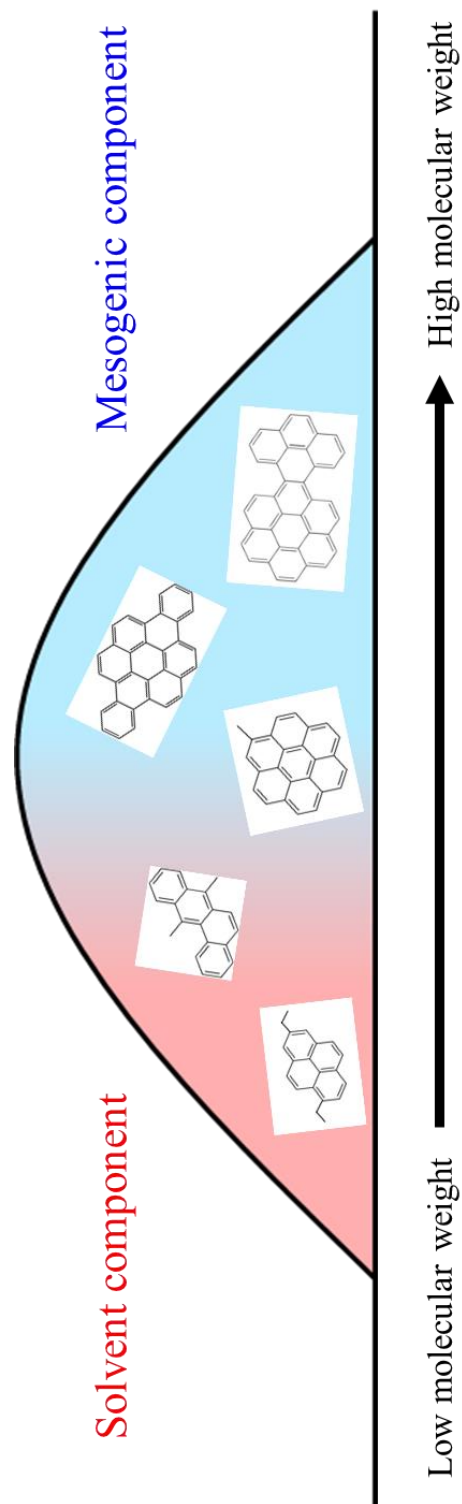


Figure 1-12. メソフェーズビッチ構成分子の分子量分布モデル

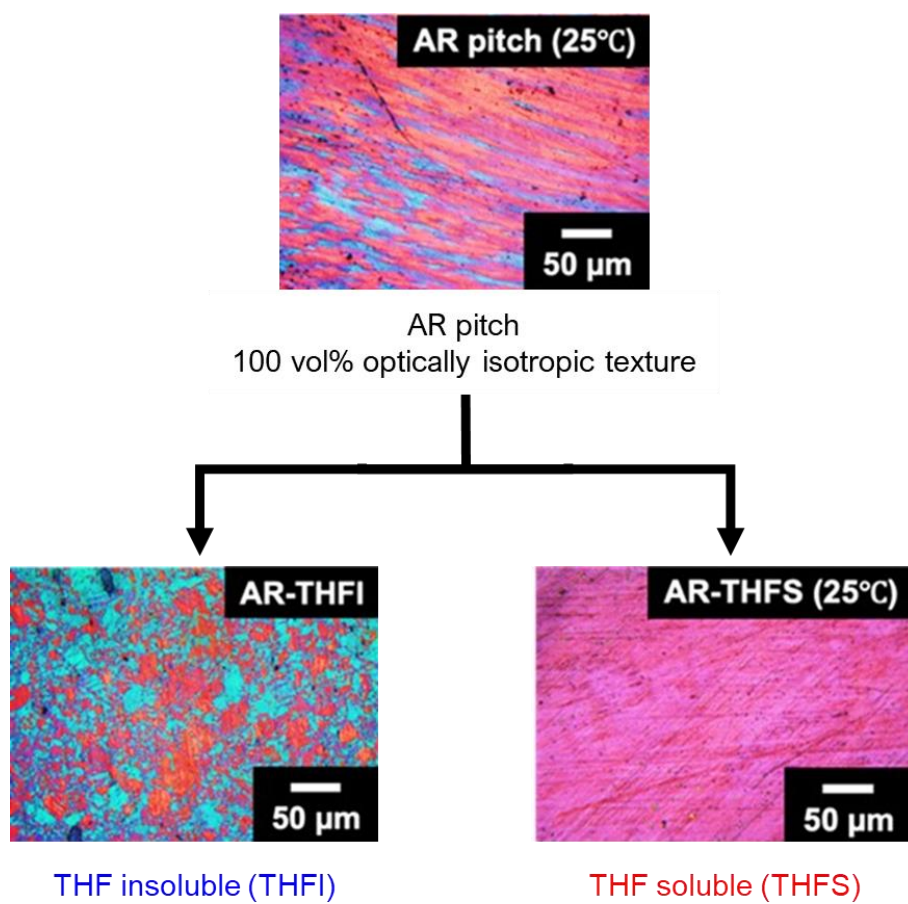


Figure 1-13. ARピッチ、AR-THFI、AR-THFSの偏光顕微鏡像

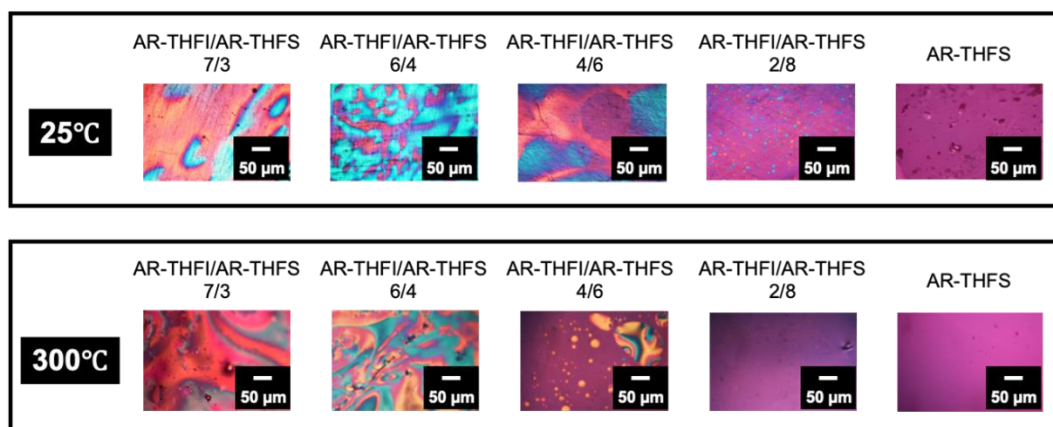
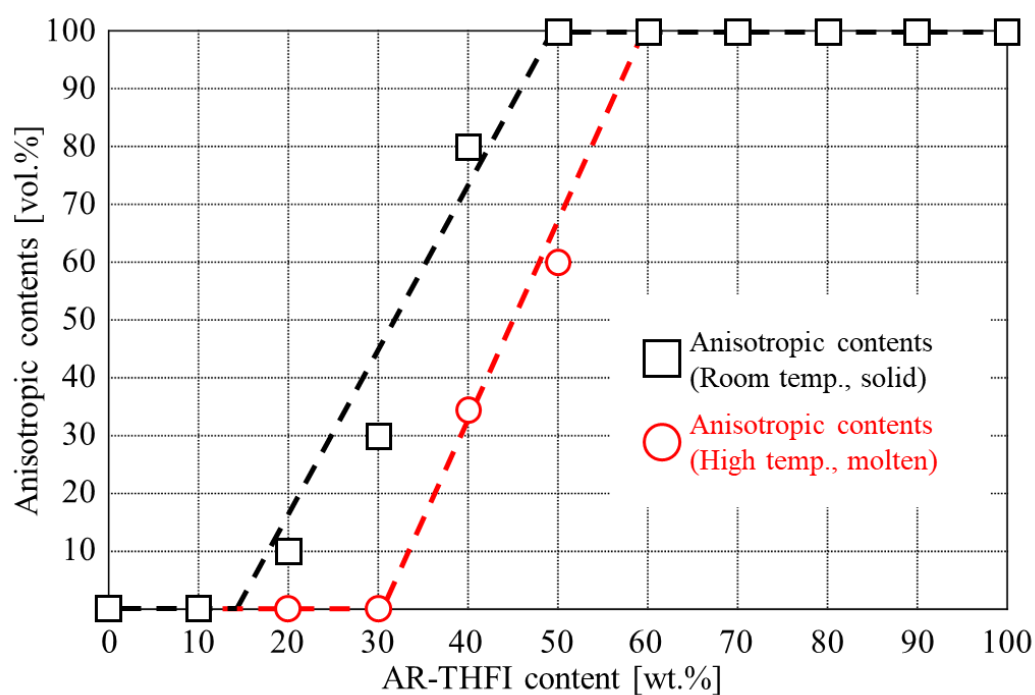


Figure 1-14. AR-THFIとAR-THFSを混合して調製したピッチの室温および高温における異方性含有量 [38]

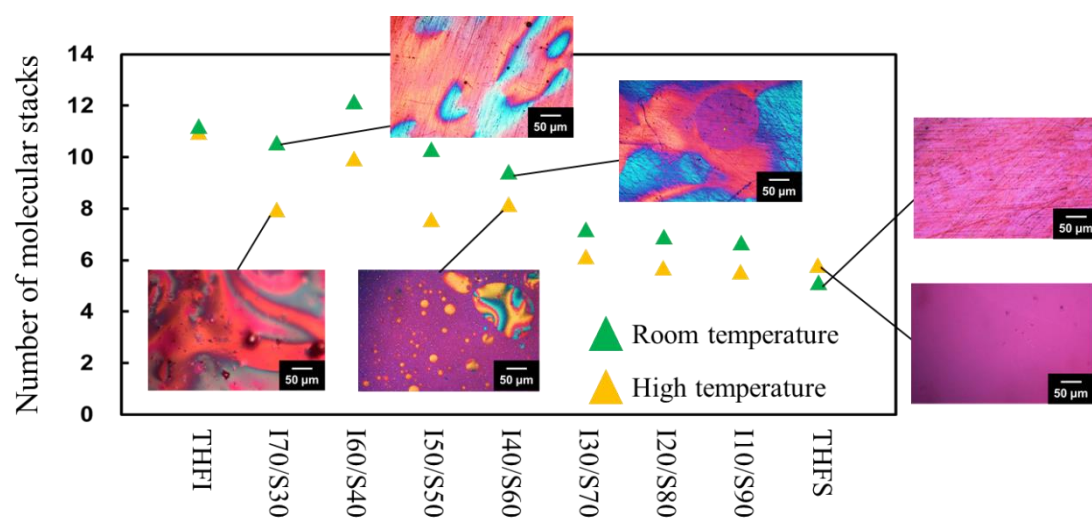


Figure 1-15. AR-THFIとAR-THFSを混合して調製したピッチの混合比率と分子積層枚数の相関 [38]

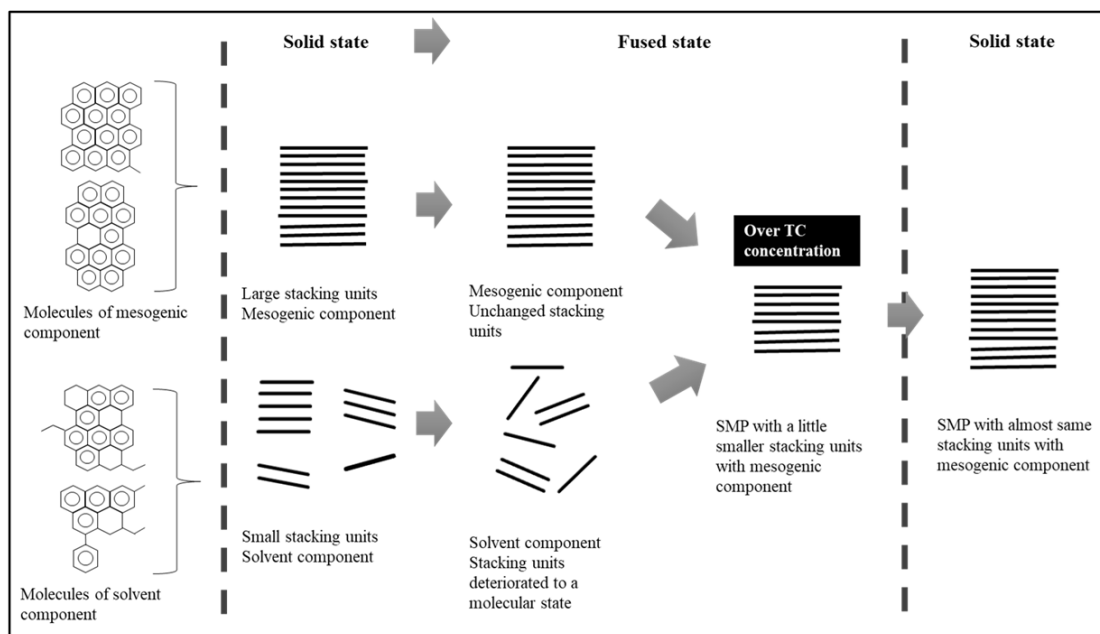


Figure 1-16. 溶融状態におけるメソゲン成分と溶媒成分の分子積層の変化と、メソゲン成分と溶融成分の加熱混合によって調製されたピッチの分子構造

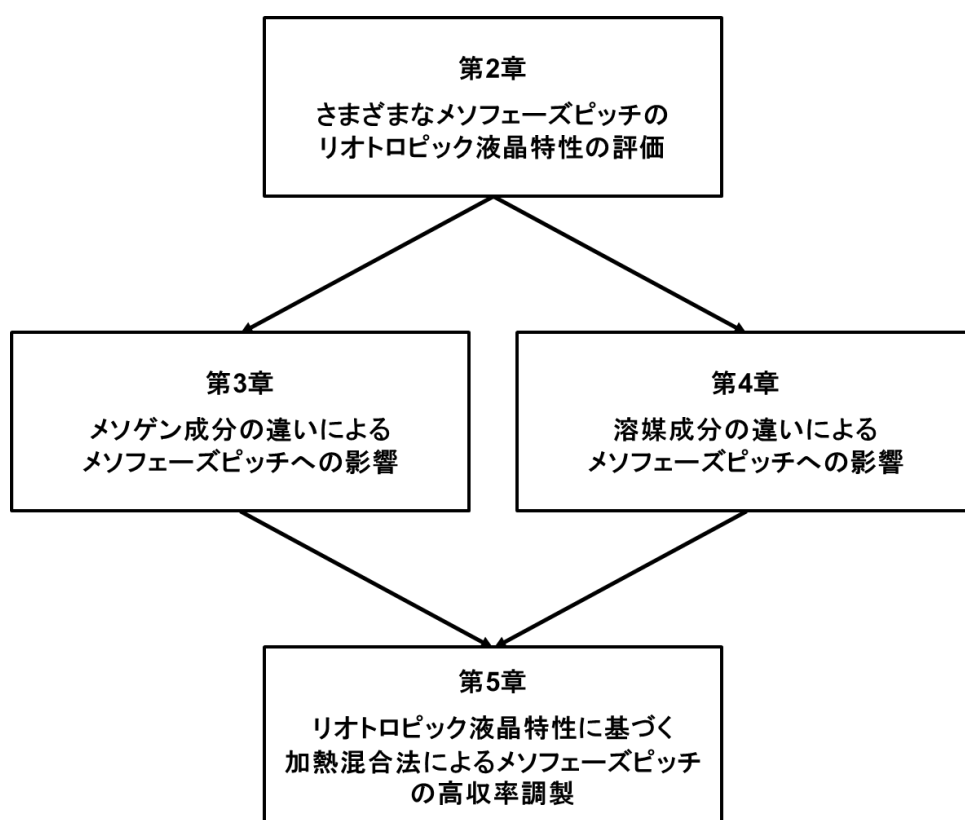


Figure 1-17. 博士論文の構成および各章における研究目的

第 2 章 さまざまなメソフェーズピッチのリオトロピック液晶特性の評価

第 1 節 緒言

これまでの研究により、炭素繊維の前駆体材料である AR ピッチが THF 不溶分である 100 vol.%異方性を示すメソゲン成分と THF 可溶分である 100 vol.%等方性を示す溶媒成分で構成されていることが明らかになっている。また、これら両成分をさまざまな比率で加熱混合しピッチを調製することで、AR ピッチがリオトロピック液晶として振る舞うことを示し、メソゲン成分の量が TC 値を超えると 100 vol.%の異方性ピッチが得られることが見出されている。

しかし、上記のような研究は AR ピッチに対してのみ行われており、他のメソフェーズピッチにおいても同様の結果が得られるかは明らかになっていない。このため、さまざまな原料や製造方法により調製されたメソフェーズピッチのリオトロピック液晶特性の有無を確認した。この研究を実施するために、本研究では AR ピッチ、コールタール由来のメソフェーズピッチ (CTMP)、スラリーオイル由来のメソフェーズピッチ (SOMP)、エチレンボトム由来のメソフェーズピッチ (EOMP)、メチルナフタレン由来のメソフェーズピッチ (mNMP) の 5 種類を用意した。これらメソフェーズピッチから THF 溶媒分別によりメソゲン成分と溶媒成分を抽出し、両成分をさまざまな比率で加熱混合した。**Figure 2-1** に本章における実験のフローチャートを示す。

第 2 節 実験

2.2.1. メソフェーズピッチの調製

本研究では異なった原料や方法により製造された 5 種類のメソフェーズピッチを使用した。使用したメソフェーズピッチの詳細については以下のとおりである。

- ①AR ピッチ：AR ピッチは、原料としてナフタレン、触媒として HF/BF₃ を用いて製造されたメソフェーズピッチである。本研究では三菱ガス化学株式会社より提供されたものを使用した[1]。
- ②コールタール由来メソフェーズピッチ (CTMP)：本研究では東レ株式会社より提供された CTMP を使用した[2]。
- ③スラリーオイル由来メソフェーズピッチ (SOMP)：SOMP は本研究室で調製したものである。SOMP を調製するため、SO の THF 可溶分を原料として、いくつかの条件で加圧処理と窒素吹き処理を行った。**Table 2-1** に検討した加圧処理、窒素吹き処理の条件と調製されたメソフェーズピッチの偏光顕微鏡像を示す。本研究では加圧処理「420℃、2 h」、窒素吹

き処理「415°C、6 h、N₂吹き込み量 300 mL/min」という条件で調製されたメソフェーズピッチを SOMP として選定した。

④エチレンボトムオイル由来メソフェーズピッチ (EOMP) : EOMP は本研究室において調製した。まず、EO の THF 可溶分を原料として、オートクレーブを用いて 430°C、2.5 h、N₂ 自圧下で加圧処理を行った。次に加圧した EO を 415°C、4 h、N₂ 吹き込み量 400 mL/min で窒素吹き処理をすることにより EOMP を得た。

⑤1-メチルナフタレン由来メソフェーズピッチ (mNMP) : mNMP は本研究室で調製したものである。まず、1-メチルナフタレンと塩化アルミニウムを 360 g/40 g の比率で混合し、380°C、5 h、N₂ 雰囲気下において熱処理を行った。1-メチルナフタレンと塩化アルミニウムは、それぞれ東京化成工業と富士フイルム和光純薬より購入した。加熱処理したサンプルから塩化アルミニウムを除去するため THF 分別を行った後、THF 可溶分をいくつかの条件で窒素吹き処理を行った。Table 2-2 に窒素吹き処理の条件と、得られた EOMP の偏光顕微鏡像を示す。本研究では「420°C、6 h、N₂ 吹き込み量 600 mL/min」という条件での窒素吹き処理によって調製されたものを mNMP とした。

2.2.2. メソフェーズピッチの溶媒分別

上記のような5種類のメソフェーズピッチを THF 中において 50°C で 24 h 攪拌した。その後、この溶液を吸引ろ過し THFI と THFS に分別した。本研究では THFI をメソゲン成分、THFS を溶媒成分と定義した。これらの特徴と偏光顕微鏡による組織観察図を Table 2-3 と Figure 2-2 に示す。

2.2.3. THFI と THFS の加熱混合によるピッチの調製

各メソフェーズピッチから分別した THFI と THFS を加熱混合した。混合比率は重量比で 0/10、1/9、2/8、3/7、4/6、5/5、6/4、7/3、8/2 である。まず、THFI と THFS を乳鉢ですり潰しながら混合した。その後、この混合物を 370°C、10 min、N₂ 雰囲気下で攪拌しながら加熱処理した。以後、得られた混合ピッチは AR-IXSY、CT-IXSY、SO-IXSY、EO-IXSY、mN-IXSY と表記する。例えば、AR-THFI と AR-THFS を 7/3 で加熱混合したピッチは「AR-I7S3」である。

また、本研究ではメソゲン成分として CT-THFI、SO-THFS、EO-THFI、mN-THFI を、溶媒成分として AR-THFS を用いた混合ピッチの調製も行った。加熱混合は前述した条件と同様である。以後、得られた混合ピッチは CTi/ARs=X/Y、SOi/ARs=X/Y、EOi/ARs=X/Y、mNi/ARs=X/Y と表記する。例えば、CTMP-THFI と AR-THFS を 7/3 の比率で加熱混合したサンプルは「CTi/ARs=7/3」である。

2.2.4. 分析

各ピッチサンプルの光学的組織の観察には偏光顕微鏡 (POM; BX51-P; オリンパス) を用いた。事前準備として、ピッチをポリエステル樹脂に埋め込み、ピッチの観察面を研磨紙やアルミナパウダーによって研磨した。

ピッチサンプルの軟化点は熱機械分析装置 (TMA; TMA/SS6300; EXSTAR6300 SII; セイコーインスツル) によって測定した。測定前に各ピッチサンプルを350°C、1 hでアニールを行った。TMAでの測定は350°C、10 min、N₂雰囲気下という条件下で行った。

調製したメソフェーズピッチ、抽出したTHFI、THFSの元素組成 (C、H、N、O_{diff}、灰分) を調査するため元素分析 (MT-5 CHN Corder; ヤナコ) を行った。CやH、N以外のヘテロ元素の含有量は、O_{diff} = 100 - (C+H+N)により算出した。

調製したメソフェーズピッチ、抽出したTHFI、THFSの分子量分布と平均分子量を算出するため、(TOF Mass; JMS-S3000; 日本電子) による測定を行った。ピッチサンプルをキノリンに1.0 wt%の割合で溶かし、この溶液を測定用プレート上に滴下した。測定時のレーザー強度は42-48%、ディレイタイムは500 nsである。

ピッチサンプルを溶液¹H-核磁気共鳴装置 (¹H-NMR; ECA600; 日本電子) により測定することで、分子構造やH_{ar}/H_{al} (芳香族水素と脂肪族水素の存在比) を求めた。ピッチサンプルをクロロホルム-dに5.0 wt%の割合で溶解し、この溶液を測定用ガラス管 (φ5.0 mm) に充填し測定した。

ピッチサンプルを固体¹³C-核磁気共鳴装置 (¹³C-NMR; ECA400; 日本電子) により測定することで、分子構造と芳香族度 (f_a) を決定した。粉碎したピッチサンプルをジルコニア標準サンプルケース (φ3.2 mm) に充填し測定を行った。

調製した混合ピッチの分子積層の大きさを調べるため、50 kV、200 mAでのCuKα線を使用したX線回折測定 (XRD; RINT TTR-III; リガク) を行った。XRD測定は2θ = 5~70°の範囲で行い、スキャン速度は1.0 °/minである。得られた回折図は、回折線の10°と30°を直線で結んだ線をベースラインとして補正した。また、本研究では(002)方向の分子積層に起因するピークを使用して分子積層の積層間幅d₀₀₂、積層厚さL_c(002)、分子の積層枚数を以下のような式で求めた。

$$n\lambda = 2d_{002}\sin\theta \quad (1)$$

$$L_c(002) = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2)$$

$$\text{Number of sheets} = \left(\frac{L_c(002)}{d_{002}} \right) + 1 \quad (3)$$

上記の式において θ は散乱角、 λ は使用した X 線の波長、 β は半値幅を示しており、 $L_c(002)$ における K は 0.9 である[3]。

第3節 結果と考察

2.3.1. SOMP と mNMP の調製

本研究の目的に適した SOMP および mNMP を調製するためにそれぞれの処理工程において、いくつかの条件でメソフェーズピッチを調製した。Table 2-1 には SOMP の調製条件とその条件より得られたメソフェーズピッチの偏光顕微鏡像、収率、THFI や THFS の分別収率を示す。Table 2-1 に示すように「380°C、3 h」という条件で加圧処理を行った SO を 2 種類の条件で窒素吹き処理を行った。①の条件により調製した SOMP は等方性組織の中に異方性組織が存在する組織を持っていた。また、これから抽出した THFI は紫色の等方性組織が多く含まれていることが確認でき、メソゲン成分としては不十分であると判断した。①の条件よりも窒素吹き処理時の窒素吹き量を増加させることで(条件②)、全面異方性の SOMP が得ることができ、THFI にも異方性組織が増加した。さらに、「420°C、2 h」という加圧条件で処理した SO についても 2 種類の窒素吹き処理を行った。③の条件により得られた SOMP は①条件で得られた SOMP と同じような組織を有するが、収率も高く、THFI の異方性含有量も高かった。また、④の条件により調製した SOMP は大部分が異方性組織であり、THFI の異方性含有量もメソゲン成分として使用するのに十分であった。これらの結果より、収率が高いことや THFI の異方性含有量が高いことから、以降の研究では④の条件により得られた SOMP を用いた。以後、「SOMP」と表記するサンプルは、④の条件により調製したメソフェーズピッチのことを意味する。

Table 2-2 には mNMP の調製条件とその条件で得られたメソフェーズピッチの偏光顕微鏡像、収率を示す。mNMP の調製では、主に窒素吹き処理の条件を検討した。窒素吹き処理の時間が長くなるほど(条件②～④)、得られた mNMP の異方性含有量が増加するということがわかった。以降の研究に用いる mNMP として、異方性含有量が最も高い条件④で調製したメソフェーズピッチを選択した。以後、「mNMP」と表記するサンプルは、この条件により得られたメソフェーズピッチのことを表す。また、後述するが、この mNMP の THFI は異方性含有量が高く、メソゲン成分として扱うのに十分である (Figure 2-2)。

2.3.2. 5 種類のメソフェーズピッチと抽出した THFI、THFS の特徴

Figure 2-2 に 5 種類のメソフェーズピッチ、それらから抽出した THFI と THFS の偏光顕微鏡像を示す。また、Table 2-3 に各メソフェーズピッチとそれらから抽出した THFI と THFS の溶媒分別収率、異方性含有量、軟化点をまとめた。AR ピッチや CTMP は 100 vol.%の異方性組織だった。一方で SOMP、EOMP、mNMP はよく発達した流れ異方性組織であったが、

わずかに等方性組織を含んでいた。これらのメソフェーズピッチの異方性含有量は **Table 2-3** に示すように、SOMP が 95 vol.%, EOMP が 92 vol.%, mNMP が 97 vol.% だった。THFI や THFS は、もとのメソフェーズピッチの種類に関わらず、それぞれ 100 vol.% 異方性組織と 100 vol.% 等方性組織だった。このような結果から、THF 溶媒分別はメソフェーズピッチをメソゲン成分と溶媒成分に分離するのに適切であると考えられる。

各メソフェーズピッチから抽出した THFI の収率は AR ピッチでは 74.9 wt.%, CTMP では 76.1 wt.%, SOMP では 64.0 wt.%, EOMP では 59.2 wt.%, mNMP では 57.7 wt.% だった。抽出前のメソフェーズピッチにおいて全面異方性だった AR ピッチや CTMP に比べて、全面異方性ではなかった SOMP、EOMP、mNMP から抽出された THFI の収率は 10 wt.% 以上低かった。

5 種類のメソフェーズピッチの軟化点を比較すると SOMP が 284°C と最も高い軟化点を示した。メソフェーズピッチの溶媒成分である AR-THFS、CTMP-THFS、SOMP-THFS、EOMP-THFS、mNMP-THFS の軟化点は、それぞれ 128°C、148°C、152°C、153°C、154°C であり、抽出前のメソフェーズピッチの軟化点と比べてすべて低い値となった。

Table 2-4 に元素分析によって定量された炭素、水素、窒素、酸素、灰分の含有量をまとめている。さらに、これらの結果より H/C を算出した。5 種類のメソフェーズピッチの中では、AR ピッチの H/C の値が最も高く、CTMP の値が最も低かった。H/C は n-ヘキサン > シクロヘキサン > ベンゼン > ナフタレン というように環化や重縮合が進むほど小さくなる。つまり、H/C が最低だった CTMP は 5 種類のメソフェーズピッチの中で、最も重縮合が進んだ化合物を含んでいると考えられる。溶媒分別する前のメソフェーズピッチ、THFI、THFS の H/C の値を比較すると、どの種類のピッチでも THFS > メソフェーズピッチ > THFI という順になった。このことから、メソゲン成分である THFI には、より重縮合度が高い化合物が存在していることがわかった。

TOF Mass により測定した分子量分布と算出した平均分子量を **Figure 2-3** に示す。AR ピッチ、CTMP、SOMP、EOMP の分子量は $m/z = 400 \sim 500$ をピークとして $m/z = 300 \sim 900$ の範囲で分布していた。一方、mNMP の分子量分布は二極化しており、 $m/z = 420$ と $m/z = 570$ 付近にピークが存在した。平均分子量分布は AR ピッチでは 545、CTMP では 601、SOMP では 548、EOMP では 535、mNMP では 523 であり、CTMP 以外の 4 種類は同じような値であった。

Figure 2-4 に各 THFS の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示し、**Table 2-5** にはスペクトルをもとに算出した各水素種の存在比と $H_{\text{ar}}/H_{\text{al}}$ をまとめた。化学シフト値が 9.5~6.3 ppm のピークは芳香族水素に起因し、4.5~0.5 ppm のピークは脂肪族水素に起因する。**Figure 2-5** に各 THFS の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを示した。また、**Table 2-6** にはスペクトルをもとに算出した各炭素種の存在比と芳香族度 (Aromaticity: f_a) をまとめた。化学シフト値が 160~108 ppm のピークは芳香族炭素に起因し、49.3~9.0 ppm のピークは脂肪族炭素に起因する。**Figure 2-5** の THFI と THFS のスペクトルの形を比べると、THFS のほうが脂肪族炭素に起因するピーク

の強度が大きくなった。**Table 2-6** の各メソフェーズピッチの THFI と THFS の f_a を比較すると、メソフェーズピッチの種類に関わらず、THFI の f_a のほうが高い値だった。これは、THFI (メソゲン成分) には、より重縮合が進み脂肪族側鎖が少ない分子が多く存在していることを示唆している。また、CTMP-THFI、SOMP-THFI、EOMP-THFI、mNMP-THFI の f_a は 0.9 以上であったが、AR-THFI は $f_a = 0.83$ と最小の値を示した。AR-THFS は、他のメソフェーズピッチや THFS に比べて同じような平均分子量であったのにもかかわらず、より小さな H_{ar}/H_{al} や f_a を示した。これは、AR-THFS は脂肪族水素や脂肪族炭素の存在比が他の THFS よりも高く、脂肪族側鎖を多く持つことを意味している。また、 $^1\text{H-NMR}$ の結果から、AR-THFS ではナフテンメチレンの水素に由来する $H_{\beta 2}$ の数値が高いことから、AR-THFS にはナフテン環が豊富であることが示唆される。さらに、他のメソフェーズピッチから抽出した THFS に注目すると、CTMP-THFS は 5 種類の THFS の中で脂肪族側鎖が最も少なく、SOMP-THFS、EOMP-THFS、mNMP-THFS はある程度の量の脂肪族側鎖を有しているが、AR-THFS よりもナフテン基の量が少ないことがわかった。

2.3.3. THFI と THFS の加熱混合により調製したピッチの物性

Figure 2-6~2-10 は AR ピッチ、CTMP、SOMP、EOMP、mNMP から分別した THFI と THFS をさまざまな比率で加熱混合して調製したピッチの偏光顕微鏡像を示している。混合した THFI (メソゲン成分) の量が多くなるほど、調製した加熱混合ピッチの異方性含有量は高くなった。この結果から、用意したすべてのメソフェーズピッチがリオトロピック液晶特性を示した。しかし、AR ピッチを除く 4 種類のメソフェーズピッチでは、混合比 THFI/THFS = 8/2 において少量の等方性組織が確認できた。これは、加熱混合ピッチ中の THFI (メソゲン成分) の比率が高くなったことで、 370°C という高温下でもピッチの粘度が高かったことが原因であると推測できる。これらの撮影した偏光顕微鏡像をもとに算出した異方性含有量を混合比率に対してプロットしたものが **Figure 2-11** である。**Figure 2-6** や **Figure 2-11** から読み取れるように AR-IXSY では、混合した THFI の比率が 60 wt.% の時にはじめて 100 vol.% の異方性組織を示した。つまり、これは AR ピッチのしきい値 (TC 値) が 60 wt.% だということを示している。ここでの TC 値とは、100 vol.% の異方性組織の発現に必要なメソゲン成分の最低量のことである。しかし、CT-IXSY、SO-IXSY、EO-IXSY、mN-IXSY では、THFI の量が 70 wt.% の時に 100 vol.% の異方性組織を示した。つまり、TC 値は 70 wt.% ということである。このようにメソフェーズピッチの種類によって、TC 値が異なることがわかった。

調製した混合ピッチの TC 値が、メソフェーズピッチの THFI と THFS の比率と同じではなかった。例えば、100 vol.% 異方性を示す AR ピッチの THFI と THFS の比率は、およそ THFI/THFS = 75/25 であった。これに対して、AR-THFI と AR-THFS を加熱混合して調製したピッチでは TC 値が 60 wt.% であるため、THFI/THFS = 60/40 で 100 vol.% 異方性のピッチ

が得られた。つまり、加熱混合したピッチには過剰な THFI（メソゲン成分）が含まれていることを意味する。同様に、100 vol.%の異方性を示す未処理の CTMP は THFI/THFS = 76/24 であるが、加熱混合したピッチは THFI/THFS = 70/30 で 100 vol.%を発現したため、未処理の CTMP は過剰なメソゲン成分が含まれていると考えられる。一方で SOMP、EOMP、mNMP から溶媒分別によって得られた THFI はそれぞれ 46 wt.%、59 wt.%、58 wt.%であったのに対して、加熱混合ピッチの TC 値は 70 wt.%であった。これは、もとの SOMP、EOMP、mNMP に含有される THFI の量では、100 vol.%の異方性を示すのに不十分であることを意味する。

Table 2-7 に各混合比で調製した加熱混合ピッチの軟化点をまとめた。また、**Figure 2-12** には加熱混合ピッチの混合比率に対する軟化点をプロットした。加熱混合ピッチの軟化点は THFI の混合比率が多くなるほど直線的に高くなった。しかしながら、AR ピッチ以外のメソフェーズピッチ由来の THFI、THFS から調製した加熱混合ピッチの軟化点は、混合比 7/3 で 20°C以上の急激な増加がみられた。特に mN-IXSY では、混合比 6/4 で急激な軟化点の増加が確認できた。この現象は異方性含有量が 100 vol.%に近づくにつれて、溶媒成分である THFS が局所的に不足し、粘度が上昇するためと推測した。AR-IXSY では、このような軟化点の急激な増加を示さなかった理由は明らかではありませんが、AR-THFS が他の THFS よりも溶媒としての機能が高い可能性があるかと推測できる。

Figure 2-13 には各加熱混合ピッチの XRD スペクトルをメソフェーズピッチの種類ごとに示す。また、**Figure 2-14** には、XRD スペクトルを解析することにより得られた各加熱混合ピッチの分子積層の積層間幅 d_{002} 、積層厚さ L_c (002)、積層枚数を混合比に対してプロットした。 d_{002} は加熱ピッチ中のメソゲン成分の量が増加するほど小さくなった。これは、メソゲン成分中の化合物のほうが、より大きな平板上の多環芳香族化合物であり、積層に必要なファンデルワールス力が大きいためである。また、 L_c (002)や積層枚数はメソゲン成分の量と正の相関を示した。

第4節 結論

この章では、さまざまな原料や製造方法から製造されたメソフェーズピッチのメソゲン成分と溶媒成分を加熱混合することにより、それぞれのメソフェーズピッチのリオトロピック液晶特性の有無を確認した。このような実験により、以下のような知見が得られた。

1. 今回用意したメソフェーズピッチから抽出したメソゲン成分と溶媒成分を各比率で加熱混合したところ、得られた加熱混合ピッチの異方性含有量はメソゲン成分の比率が高くなるほど増加した。つまり、メソフェーズピッチは原料や製造方法に関係なくリオトロピック液晶特性を有すると考えられる。
2. これらのメソフェーズピッチの TC 値は AR ピッチで 60 wt.%、CTMP、SOMP、EOMP、

mNMP では 70 wt.%であり、原料や製造方法の違いによって、それぞれのメソフェーズピッチの TC 値が異なることがわかった。

3. メソフェーズピッチによる TC 値の違いは、元素分析、TOF Mass、NMR の測定結果から、メソフェーズピッチに含まれるメソゲン成分や溶媒成分の違いによるものと推察した。

参考文献

- [1] I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, H. Otsuka, Y. Sakai, S. Fujiyama, “PREPARATION OF MESOPHASE PITCH FROM AROMATIC HYDROCARBONS BY THE AID OF HF/BF₃” *Carbon*, **28**, 311-319 (1990).
- [2] T. Matsumoto, I. Mochida, “OXYGEN DISTRIBUTION IN OXIDATIVELY STABILIZED MESOPHASE PITCH FIBER”, *Carbon*, **31**, 143-147 (1993).
- [3] R. Tanaka, E. Sato, JE. Hunt, RE. Winans, S. Sato, T. Takanohashi, “Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering”, *Energy and Fuels*, **18**, 1118-1125 (2004).

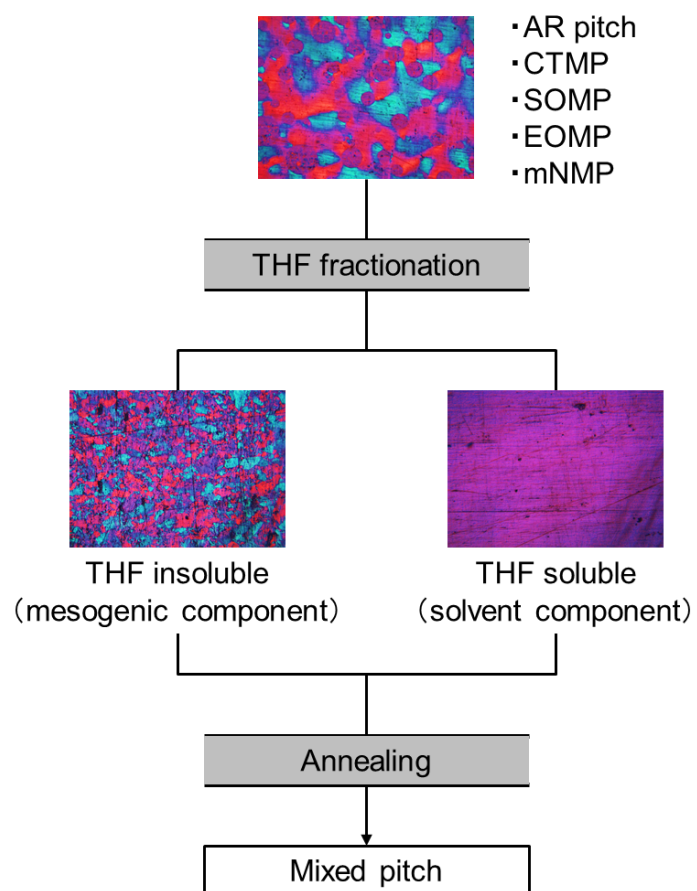


Figure 2-1. 第2章における実験のフローチャート

Table 2-1. SO由来メソフェーズビッチの調製条件およびメソフェーズビッチ、THFI、THFSの偏光顕微鏡像と収率

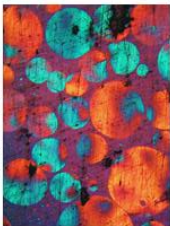
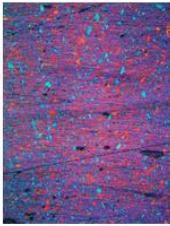
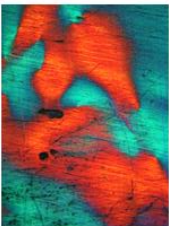
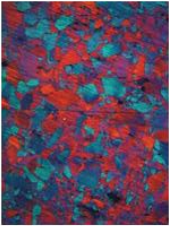
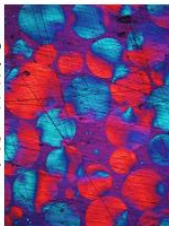
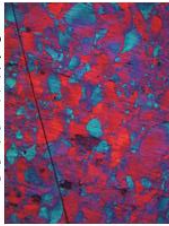
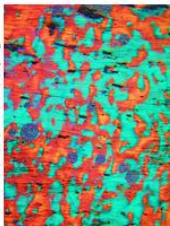
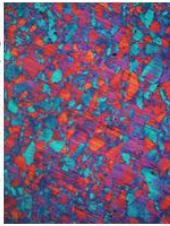
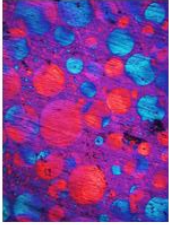
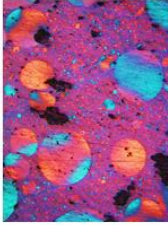
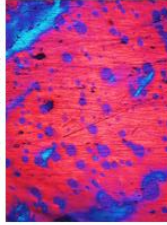
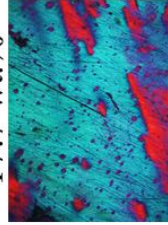
Pressurized	N ₂ blowing	MP	THFI	THFS
380°C, 3 h (96.9 wt.%)	415°C, 6 h, 300 mL/min	19.1 wt.% 	51.5 wt.% 	48.5 wt.%
	415°C, 6 h, 400 mL/min	15.8 wt.% 	68.1 wt.% 	36.6 wt.%
420°C, 2 h (89.7 wt.%)	415°C, 5 h, 300 mL/min	27.3 wt.% 	59.0 wt.% 	47.1 wt.%
	415°C, 6 h, 300 mL/min	27.0 wt.% 	64.0 wt.% 	36.0 wt.%

Table 2-2. 1-メチルナフタレン由来メソフエーズピッチの調製条件、偏光顕微鏡像、収率

Pressurized	THF fraction	N ₂ blowing	MP
380°C, 5 h (35.2 wt.%)	THFS component (86.9 wt.%)	415°C, 5 h, 600 mL/min	18.2 wt.% 
		420°C, 3 h, 600 mL/min	22.8 wt.% 
		420°C, 5 h, 600 mL/min	18.1 wt.% 
		420°C, 6 h, 600 mL/min	17.7 wt.% 

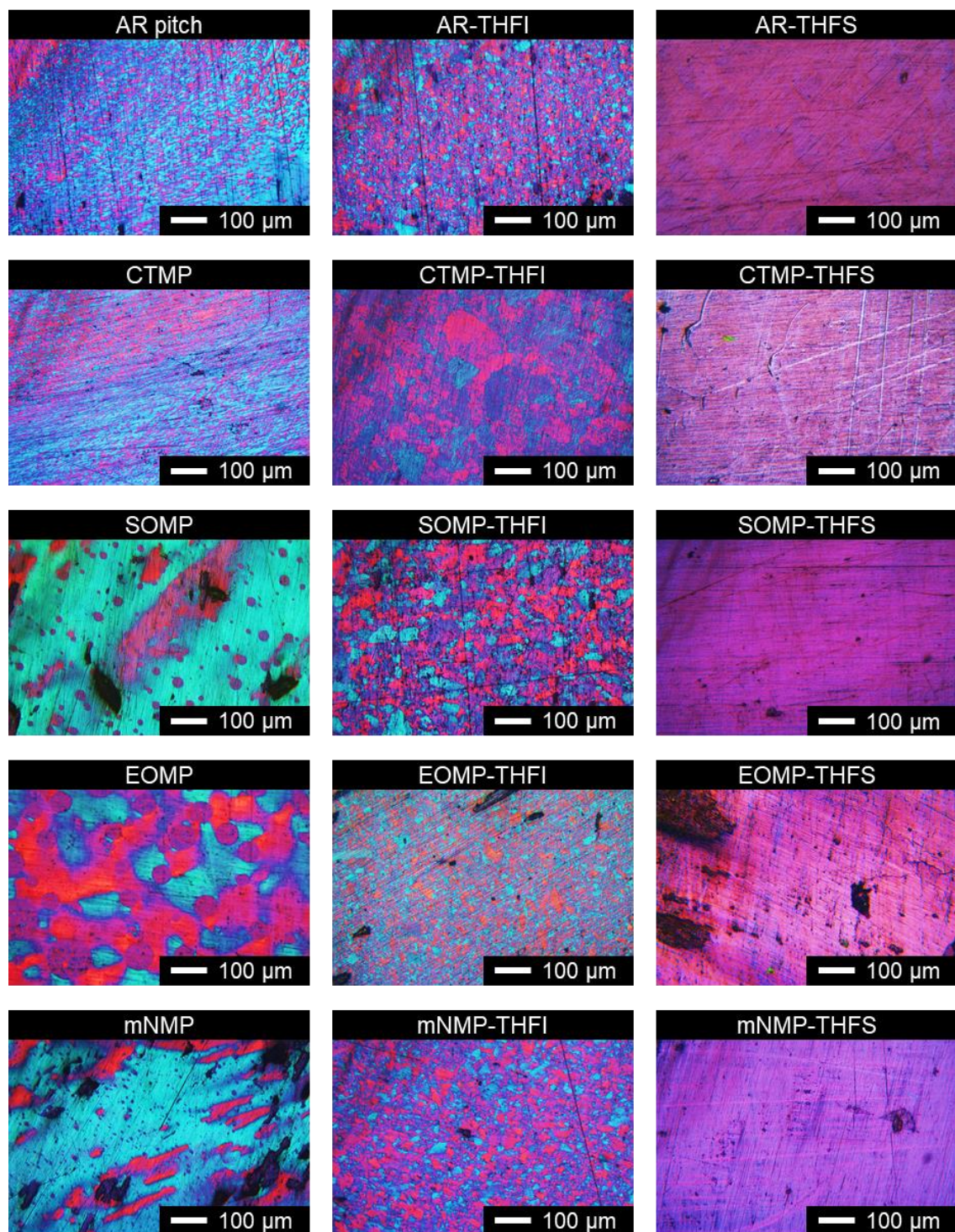


Figure 2-2. メソフェーズピッチおよび抽出したTHFI、THFSの偏光顕微鏡像

Table 2-3. 5種類のメソフェーズピッチおよび抽出したTHFI、THFSの分別収率、異方性含有量、軟化点

	Fraction ratio	Anisotropic contents	Softening point*1
	[wt.%]	[vol.%]	[°C]
AR pitch	-	100	246
AR-THFI	74.9	100	-
AR-THFS	25.1	0	128
CTMP	-	100	266
CTMP-THFI	76.1	100	-
CTMP-THFS	23.9	0	148
SOMP	-	95	284
SOMP-THFI	64.0	100	-
SOMP-THFS	36.0	0	152
EOMP	-	92	255
EOMP-THFI	59.2	100	-
EOMP-THFS	40.8	0	153
mNMP	-	97	242
mNMP-THFI	57.7	100	-
mNMP-THFS	42.3	0	154

Table 2-4. 5種類のメソフェーズピッチおよび抽出したTHFI、THFSの元素分析結果

	C [wt.%]	H [wt.%]	N [wt.%]	O _{diff} ^{*1} [wt.%]	Ash [wt.%]	H/C [-]
AR pitch	94.1	5.0	0.0	1.0	0.0	0.63
AR-THFI	92.2	4.7	0.0	3.1	0.0	0.61
AR-THFS	91.8	5.6	0.0	2.7	0.0	0.73
CTMP	94.3	3.7	0.7	1.3	0.0	0.47
CTMP-THFI	93.0	3.6	0.6	2.8	0.0	0.45
CTMP-THFS	93.5	4.3	0.6	1.6	0.0	0.55
SOMP	94.6	4.4	0.2	0.8	0.0	0.55
SOMP-THFI	94.0	4.2	0.2	1.7	0.0	0.53
SOMP-THFS	92.7	5.1	0.2	2.0	0.0	0.65
EOMP	94.5	4.5	0.1	0.9	0.0	0.57
EOMP-THFI	93.1	4.3	0.1	2.4	0.0	0.55
EOMP-THFS	93.1	5.1	0.2	1.7	0.0	0.65
mNMP	94.9	4.7	0.0	0.4	0.4	0.58
mNMP-THFI	94.3	4.4	0.0	1.3	0.8	0.55
mNMP-THFS	93.4	5.3	0.0	1.3	0.0	0.67

*1 O_{diff} = 100 - (H+C+N)

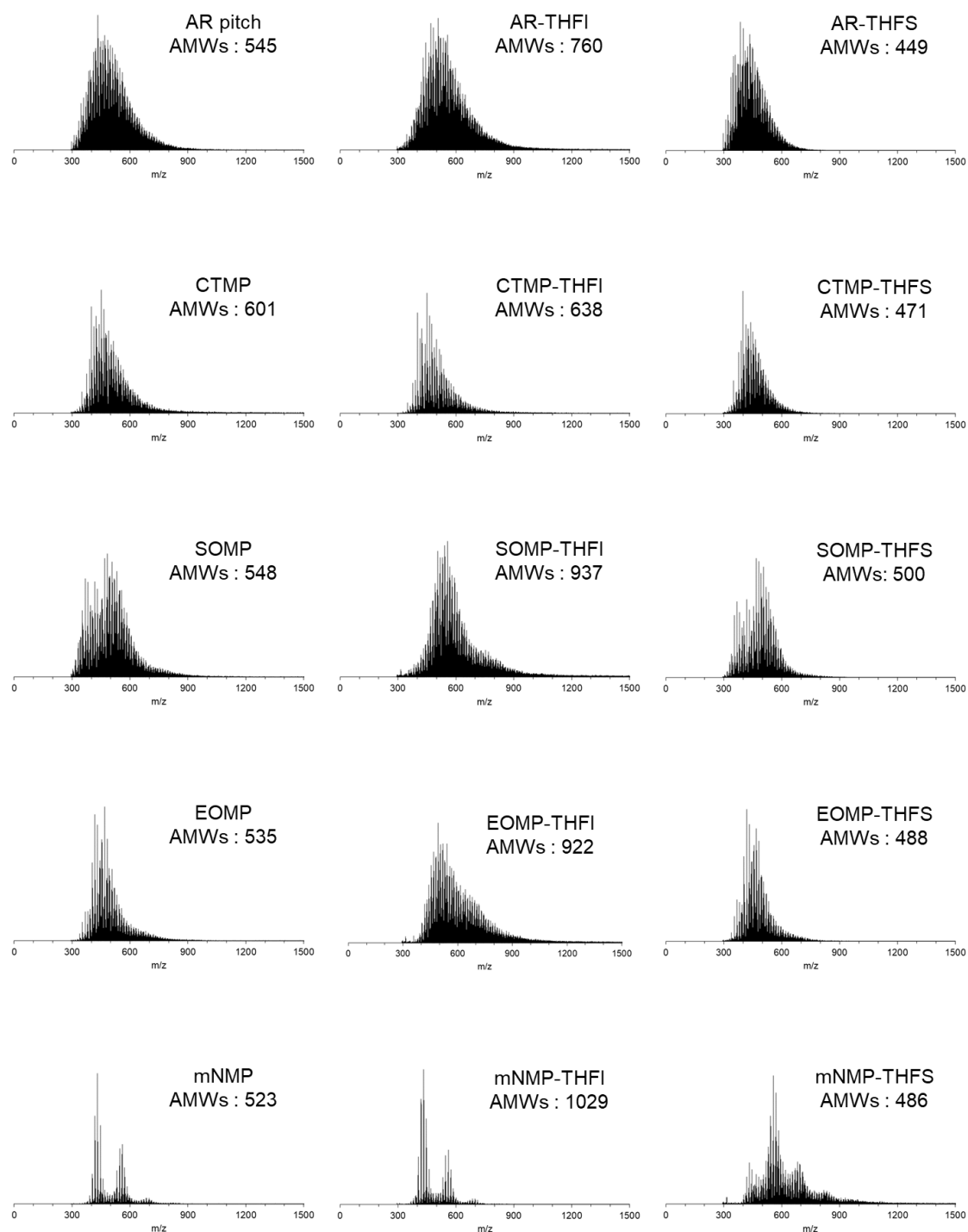


Figure 2-3. 5種類のメソフェーズピッチおよび抽出したTHFI、THFSの分子量分布と平均分子量 (AMWs)

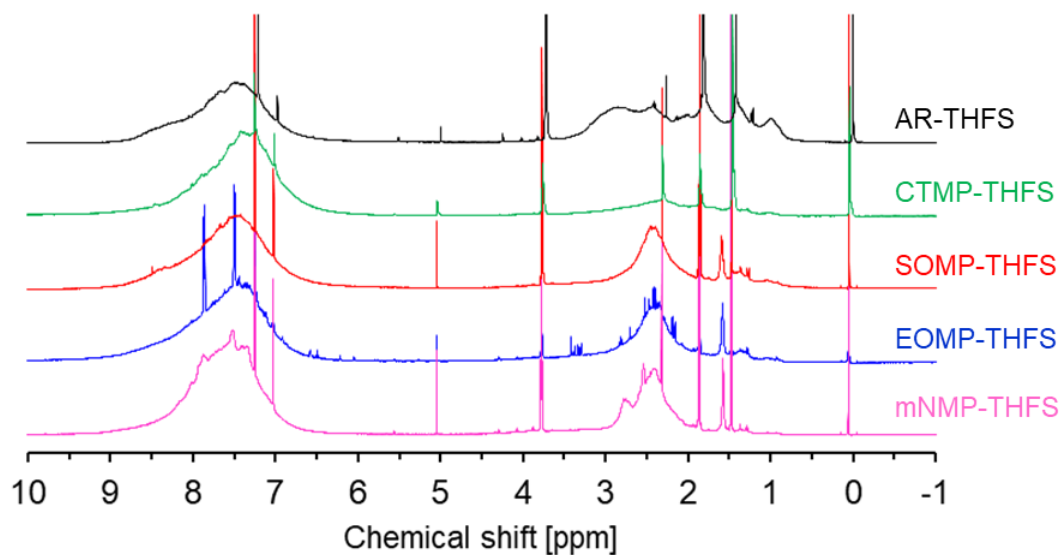


Figure 2-4. 5種類のメソフェーズピッチから抽出したTHFSの¹H-NMRスペクトル

Table 2-5. 5種類のメソフェーズピッチから抽出したTHFSの各水素種の存在比率

	H_{ar}		H_{al}						H_{ar} / H_{al}
	H_{ar2}	H_{ar1}	H_F	H_A	$H_{\alpha1}$	$H_{\beta2}$	$H_{\beta1}$	H_γ	
AR-THFS	4.3	46	0.9	7.2	24	7.0	9.1	2.2	1.00
CTMP-THFS	4.9	77	0.5	1.6	11	3.2	2.3	0.1	4.51
SOMP-THFS	4.5	57	1.2	3.0	24	3.6	5.9	1.0	1.57
EOMP-THFS	6.6	60	1.3	3.4	22	2.7	3.7	0.2	1.97
mNMP-THFS	4.3	63	1.5	2.4	24	1.7	2.6	0.1	2.10

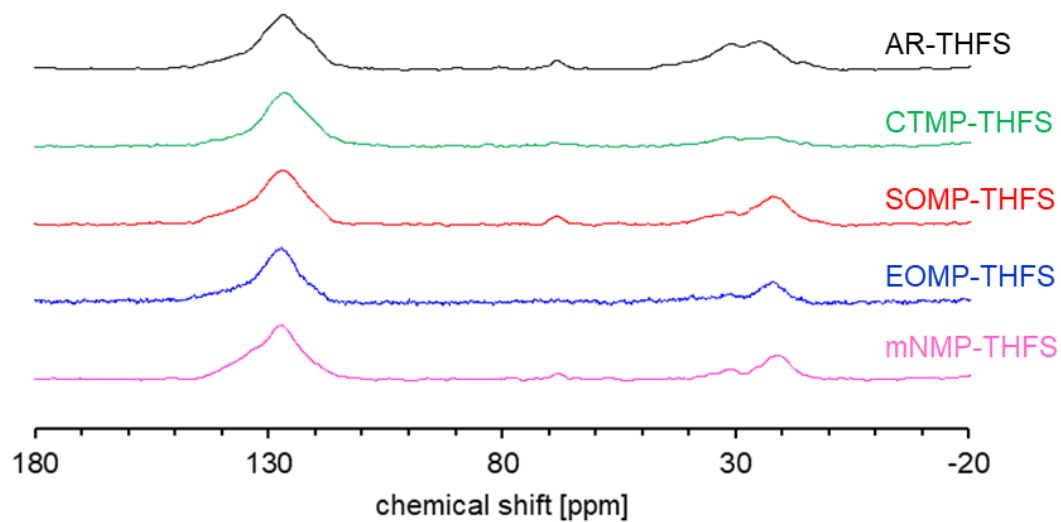
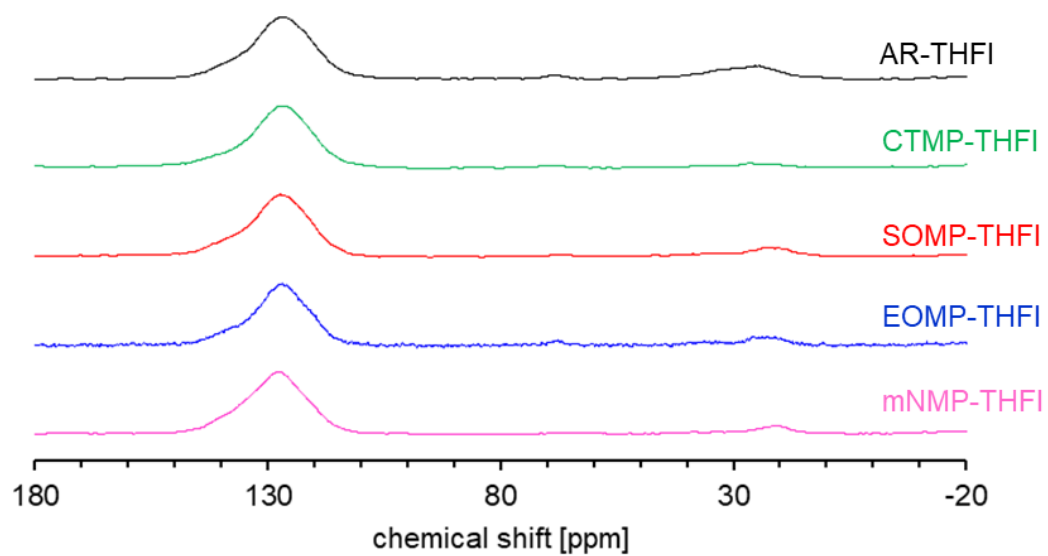


Figure 2-5. 各メソフェーズピッチから抽出したTHFI、THFSの ^{13}C -NMRスペクトル
(上：THFI、下：THFS)

Table 2-6. 5種類のメソフェーズピッチから抽出したTHFIおよびTHFSの各炭素種の存在比率

	C_{ar}		C_{al}			Aromaticity f_a
	$C_{ar1,2}$	$C_{ar1,3}$	C_{a2}	CH_2	CH_3	
AR-THFI	30	53	3.3	9.3	4.2	0.83
AR-THFS	22	39	8.0	22	9.2	0.61
CTMP-THFI	33	63	0.4	2.3	1.1	0.96
CTMP-THFS	25	58	2.3	9.6	5.3	0.83
SOMP-THFI	36	55	1.0	3.7	4.5	0.91
SOMP-THFS	25	58	2.2	9.6	5.3	0.83
EOMP-THFI	34	59	0.4	3.9	3.1	0.93
EOMP-THFS	34	44	3.3	9.9	8.8	0.78
mNMP-THFI	40	53	0.2	2.4	3.8	0.94
mNMP-THFS	30	44	1.6	11	14	0.74

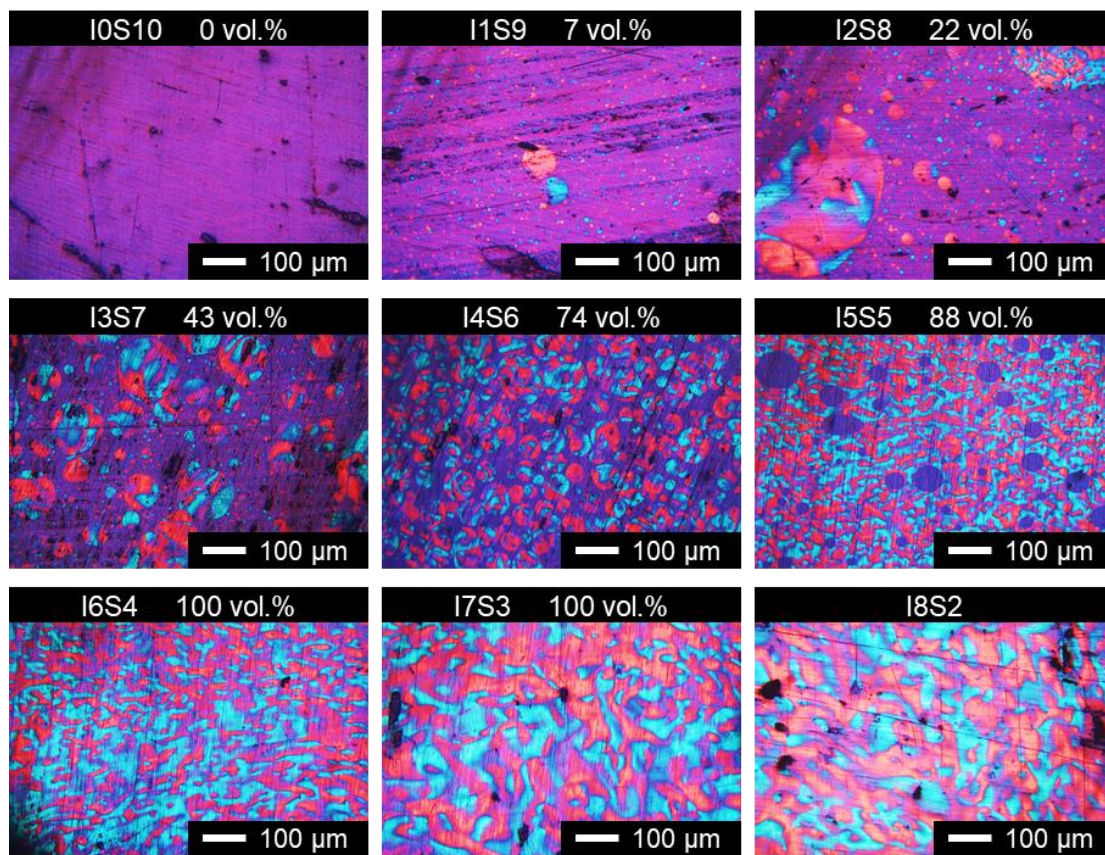


Figure 2-6. AR-THFIとAR-THFSを各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像

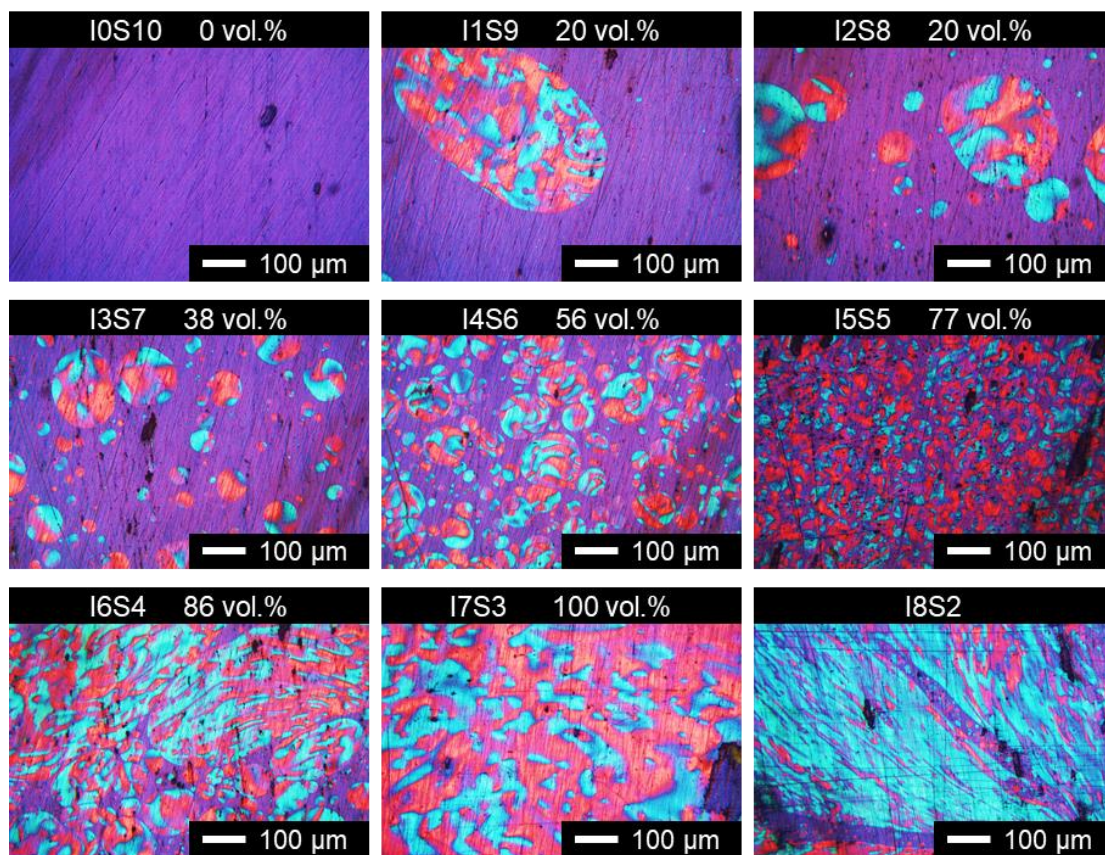


Figure 2-7. CT-THFIとCT-THFSを各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像

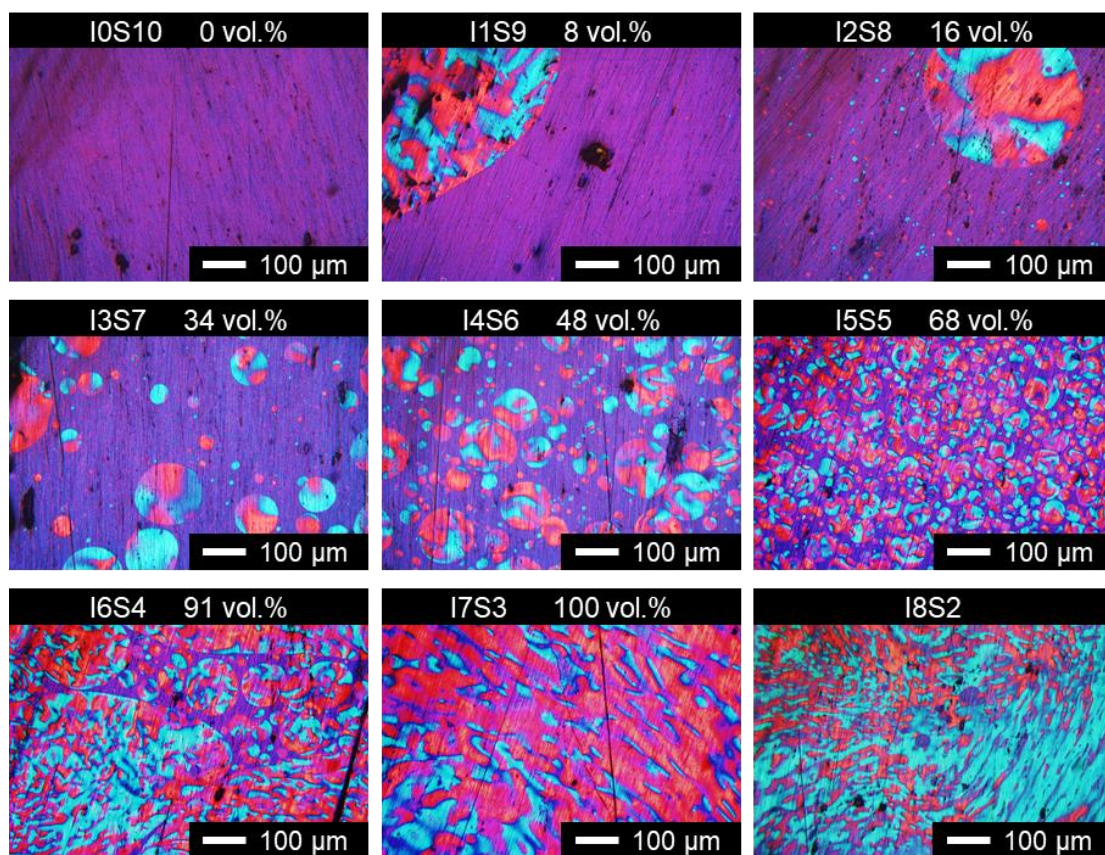


Figure 2-8. SO-THFIとSO-THFSを各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像

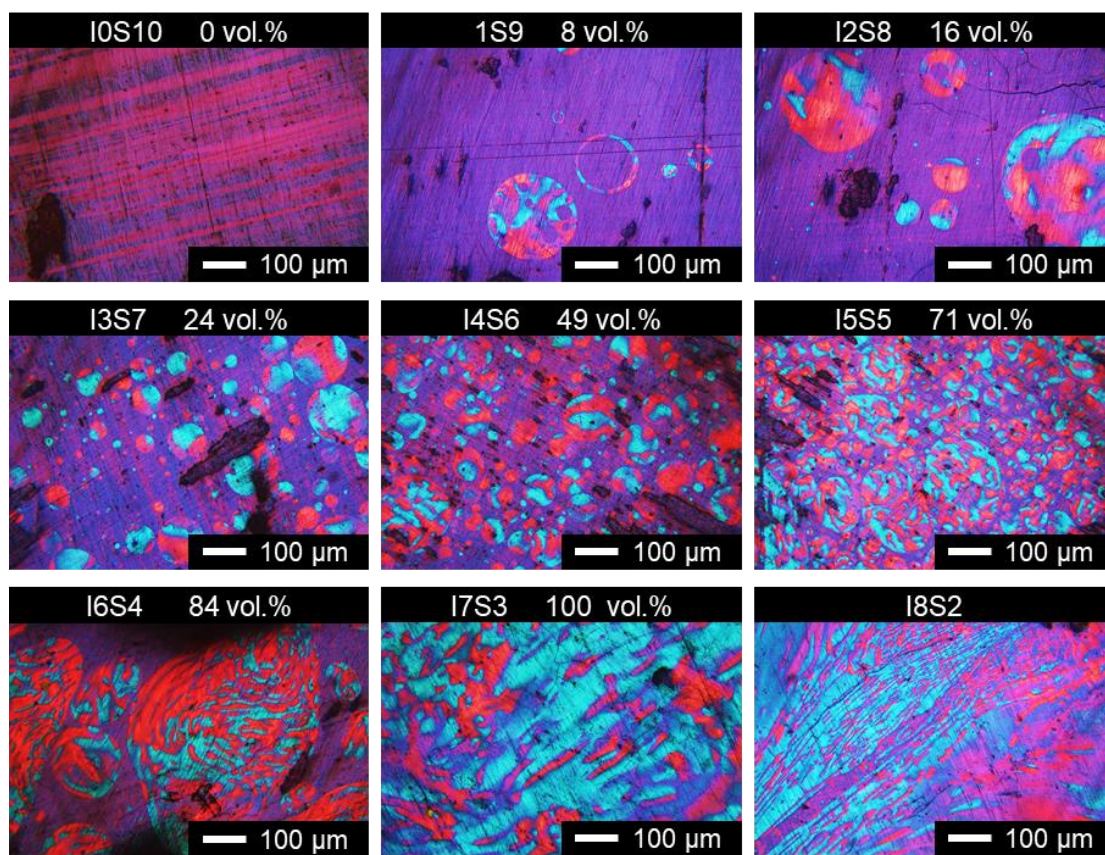


Figure 2-9. EO-THFIとEO-THFSを各比率で加熱混合したピッチチの偏光顕微鏡像

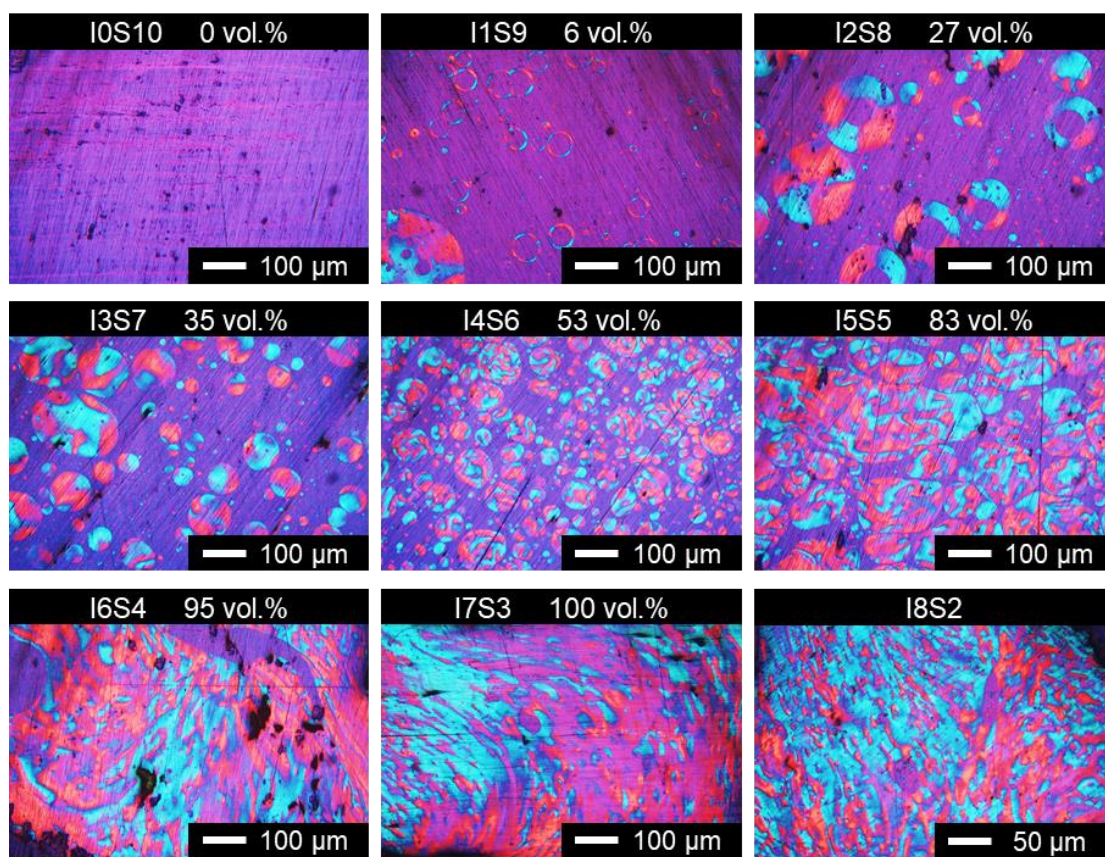


Figure 2-10. mN-THFIとmN-THFSを各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像

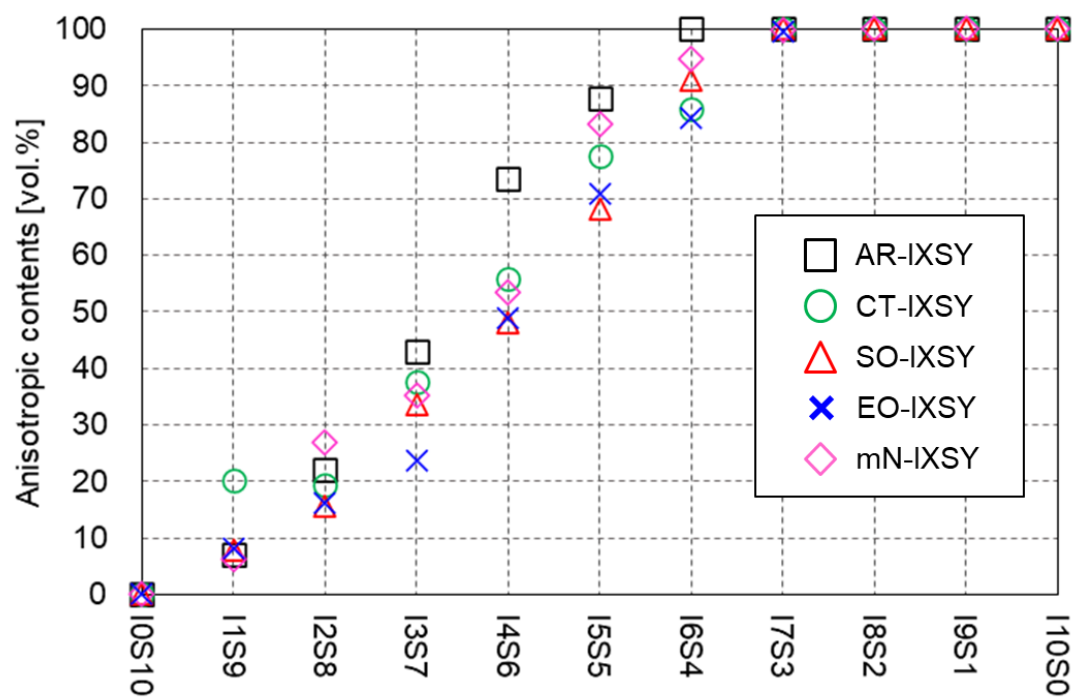


Figure 2-11. 加熱混合ピッチの混合比率に対する異方性含有量

Table 2-7. 加熱混合ピッチ軟化点

	Softening point [°C]				
	AR	CT	SO	EO	mN
I0S10	161	178	191	191	182
I1S9	176	184	197	200	188
I2S8	206	200	204	209	199
I3S7	216	210	221	242	252
I4S6	230	249	258	256	254
I5S5	238	260	259	273	262
I6S4	242	277	278	281	308
I7S3	254	303	310	306	-

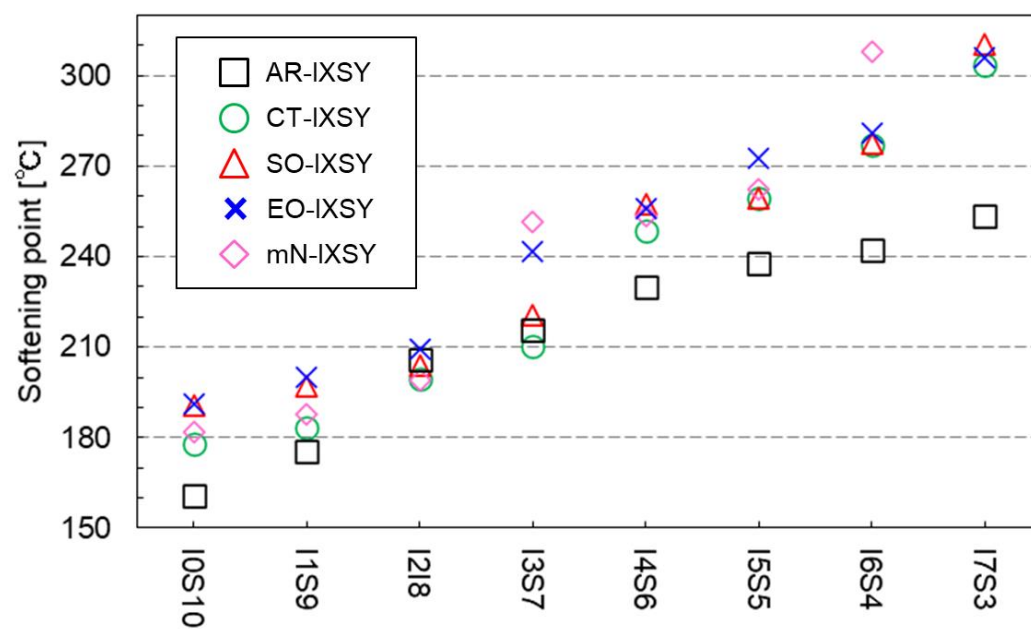


Figure 2-12. 加熱混合ピッチの混合比率に対する軟化点

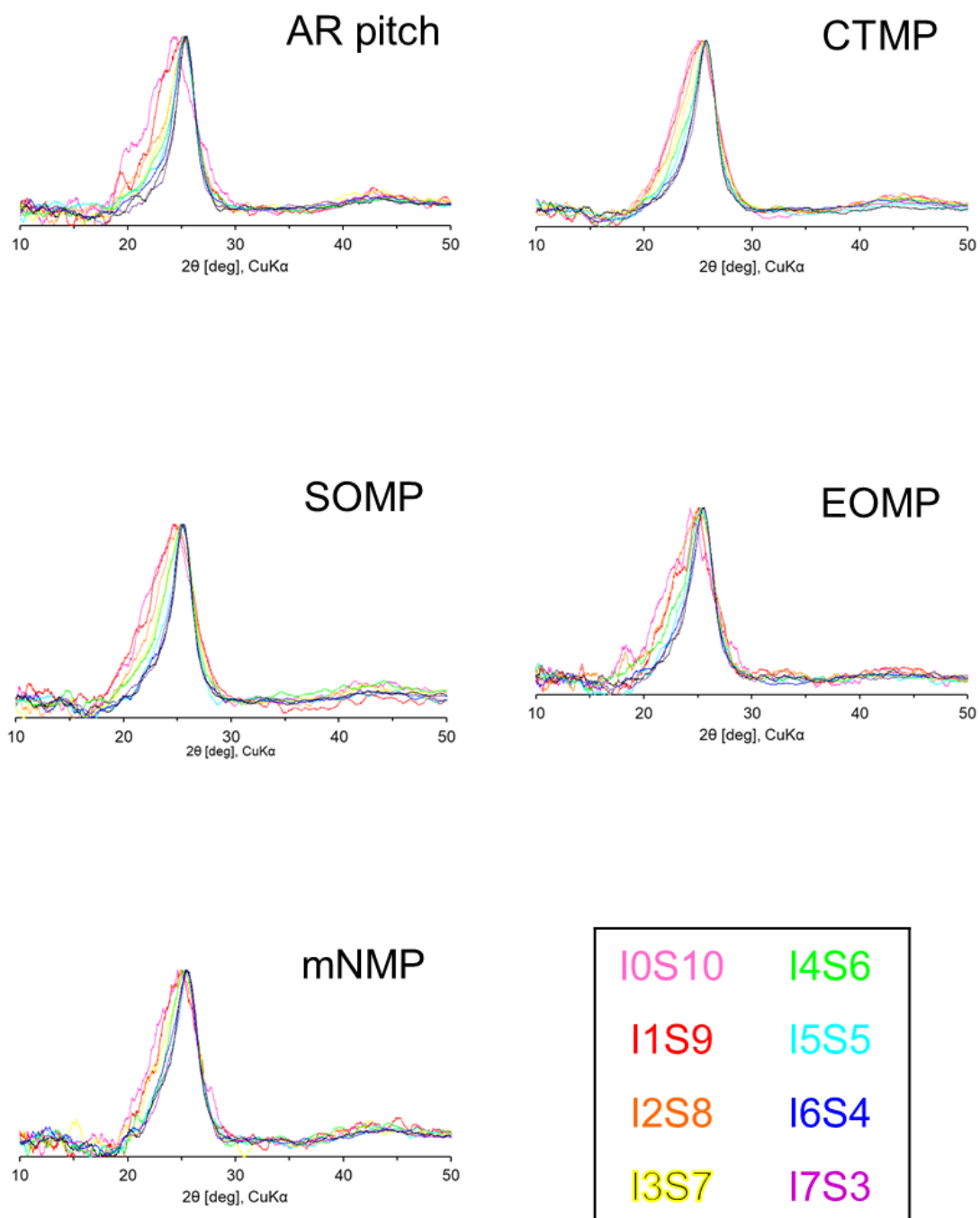


Figure 2-13. 各加熱混合ピッチのXRDスペクトル

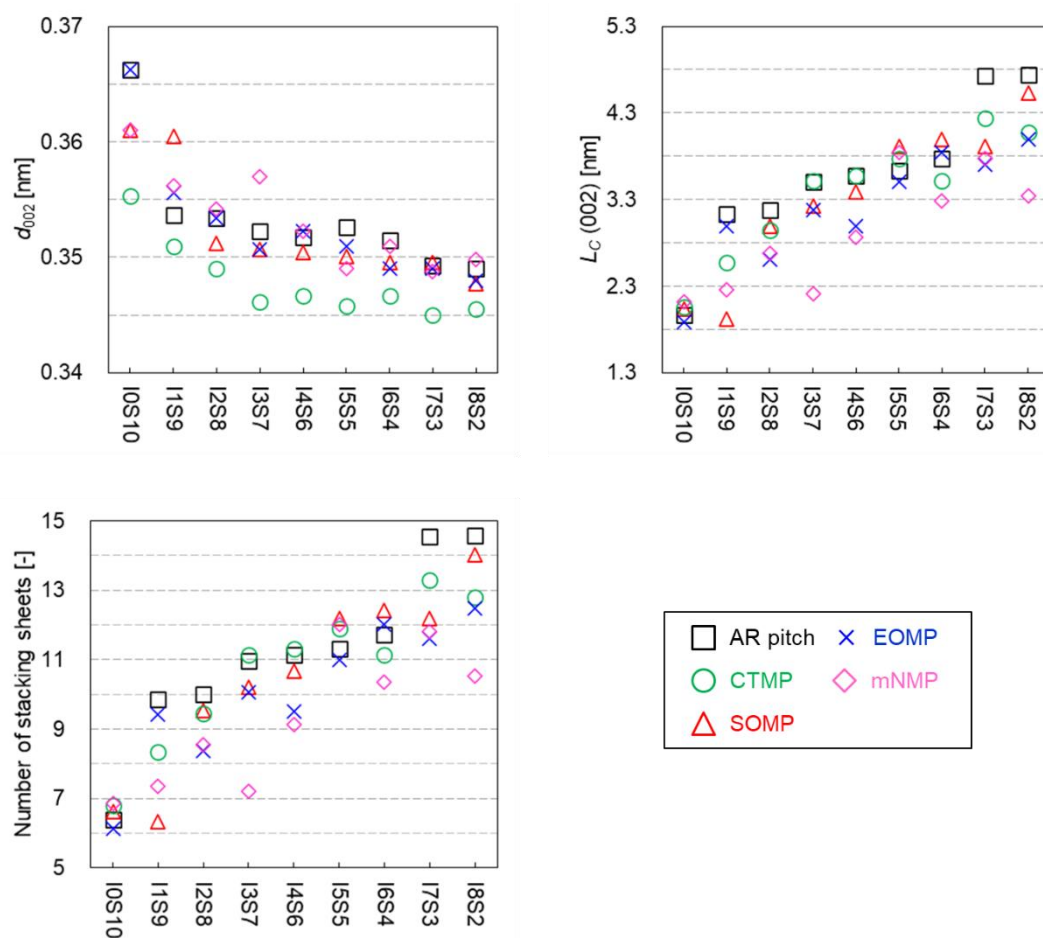


Figure 2-14. 加熱混合ピッチの混合比に対する d_{002} 、 L_c (002)、分子積層枚数

第 3 章 メソゲン成分の違いによるメソフェーズピッチへの影響

第 1 節 緒言

第 2 章での研究結果から、メソフェーズピッチのリオトロピック液晶特性は、メソフェーズピッチの原料や製造方法の違いによって左右されないことを確認した。しかし、原料や製造方法の違いによって、それぞれのメソフェーズピッチの TC 値が異なることがわかった。これは、メソフェーズピッチに含有したメソゲン成分や溶媒成分の物性の違いによるものだと考えた。そこで、第 3 章ではメソゲン成分の違いによって、得られるメソフェーズピッチへの影響を調査した。溶媒成分を AR-THFS に統一し、さまざまなメソフェーズピッチから抽出したメソゲン成分と加熱混合することにより、得られたメソフェーズピッチの TC 値、軟化点、分子積層状態を比較した。メソゲン成分は第 2 章でも用いた CTMP、SOMP、EOMP、mNMP から THF 溶媒分別により抽出した THF 不溶性分を使用した。Figure 3-1 に第 3 章における実験のフローチャートを示す。

第 2 節 実験

3.2.1. メソゲン成分の抽出

メソゲン成分は AR ピッチ、CTMP、SOMP、EOMP、mNMP から THF 溶媒分別により抽出した。上記の 5 種類のメソフェーズピッチをミキサーによって粉末状にした。この粉末状のメソフェーズピッチを THF 中において 50°C で 24 h 攪拌した。その後、この溶液を吸引ろ過して得られた THFI をメソゲン成分として使用した。

3.2.2. 各 THFI と AR-THFS の加熱混合によるピッチの調製

メソゲン成分として各メソフェーズピッチから抽出した THFI と、溶媒成分として AR-THFS を加熱混合した。第 2 章において AR-THFI と AR-THFS の加熱混合はすでに行っているため、本章では CTMP-THFI、SOMP-THFI、EOMP-THFI、mNMP-THFI をメソゲン成分とした加熱混合ピッチを新たに調製した。CTMP-THFI、SOMP-THFI、EOMP-THFI を使った加熱混合ピッチでは混合比 5/5、6/4 のものを調製し、mNMP-THFI では混合比 4/6、5/5、6/4 のものを調製した。まず、THFI と AR-THFS を乳鉢ですり潰しながら混合した。その後、この混合物を 370°C、10 min、N₂ 雰囲気下で攪拌しながら加熱処理した。以後、得られた混合ピッチは CTi/ARs=X/Y、SOi/ARs=X/Y、EOi/ARs=X/Y、mNi/ARs=X/Y と表記する。例えば、CTMP-THFI と AR-THFS を 7/3 の比率で加熱混合したサンプルは「CTi/ARs=7/3」である。

3.2.3. 分析

加熱混合ピッチの光学的組織の観察には偏光顕微鏡 (POM; BX51-P; オリンパス) を用いた。事前準備として、ピッチをポリエステル樹脂に埋め込み、ピッチの観察面を研磨紙やアルミナパウダーによって研磨した。

加熱混合ピッチの軟化点は熱機械分析装置 (TMA; TMA/SS6300; EXSTAR6300 SII; セイコーインスツル) によって測定した。測定前に各ピッチサンプルを350°C、1 hでアニールを行った。TMAでの測定は350°C、10 min、N₂雰囲気下という条件下で行った。

調製した加熱混合ピッチの分子積層の状態を調べるため、50 kV、200 mAでのCuK α 線を使用したX線回折測定 (XRD; RINT TTR-III; リガク) を行った。XRD測定は $2\theta=5\sim70^\circ$ の範囲で行い、スキャン速度は1.0°/minである。得られた回折図は、回折線の10°と30°を直線で結んだ線をベースラインとして補正した。また、本研究では(002)方向の分子積層に起因するピークを使用して分子積層の積層間幅 d_{002} 、積層厚さ $L_c(002)$ 、分子の積層枚数を以下のような式で求めた。

$$n\lambda = 2d_{002}\sin\theta \quad (4)$$

$$L_c(002) = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (5)$$

$$\text{Number of sheets} = \left(\frac{L_c(002)}{d_{002}} \right) + 1 \quad (6)$$

上記の式において θ は散乱角、 λ は使用したX線の波長、 β は半値幅を示しており、 $L_c(002)$ における K は0.9である[1]。

第3節 結果と考察

3.3.1 溶媒成分をAR-THFSとした混合ピッチの物性

Figure 3-2～3-5には、メソゲン成分としてCTMP-THFI、SOMP-THFI、EOMP-THFI、mNMP-THFIを、溶媒成分としてAR-THFSを用いた加熱混合ピッチの偏光顕微鏡像を示す。混合比率はCTMP、SOMP、EOMPでは5/5、6/4であり、mNMPでは4/6、5/5、6/4である。比較として**Figure 3-2～3-5**には第2章の研究において調製したCT-IXSY、SO-IXSY、EO-IXSY、mN-IXSYの偏光顕微鏡像も示した。また、CTi/ARs、SOi/ARs、EOi/ARs、mNi/ARsの異方性含有量を混合比に対してプロットしたものを**Figure 3-6**に示した。それぞれのTC値は、AR-IXSY、CTi/ARs、SOi/ARsのTC値は60 wt.%であった。また、EOi/ARsは混合比6/4においてもわずかに等方性組織が確認できたため、TC値は60～70 wt.%と予測した。mNi/ARs

は5つの中で最も低い50 wt.%というTC値を示した。これは第2章での研究において調製したメソフェーズピッチと比べても最も低い値であった。

Figure 3-7には各加熱混合ピッチのXRDスペクトルをメソゲン成分の種類ごとに示す。また、Table 3-1に各加熱混合ピッチの軟化点とXRDスペクトルより得られた分子積層間距離 d_{002} 、積層厚さ L_c (002)、積層枚数をまとめた。どの加熱混合ピッチにおいても、メソゲン成分の量が多くなるほど、軟化点や積層枚数は増加した。また、同じ混合比で軟化点や分子積層枚数を比較すると、メソゲン成分ごとに違いがみられた。

これらの結果から、メソゲン成分によってTC値、軟化点、分子積層枚数に差が生じることがわかった。

3.3.2 メソゲン成分や溶媒成分の物性とメソフェーズピッチへの影響

第2章におけるメソゲン成分の分析結果 (Table 2-6) をもとに、メソフェーズピッチへの影響との関連性を議論する。最も低いTC値を示したmNi/ARs = 5/5に含まれるメソゲン成分であるmNMP-THFIの分子構造を他のメソゲン成分と比べると、 $C_{ar1,2}$ が最大であることがわかった。この $C_{ar1,2}$ は「ヘテロ元素に結合する芳香族炭素」、「芳香環に結合する芳香族炭素」、「カタ芳香族炭素」、「脂肪族側鎖に結合する芳香族炭素」に由来する。mNMP-THFIは、原料とするメチルナフタレンがヘテロ元素を持たないことや脂肪族炭素に起因する C_{al} が低いことから、「ヘテロ元素に結合する芳香族炭素」、「脂肪族側鎖に結合する芳香族炭素」は非常に少ないと考えられる。したがって、mNMP-THFIには「芳香環に結合する芳香族炭素」、「カタ芳香族炭素」が多く含まれるということが、メソゲン成分として有利に働いた可能性がある。しかし、本研究での分析結果からは、メソゲン成分として理想的な分子構造が、どのようなものか明らかにはできなかった。本研究で示した分析値以外にも、メソゲン成分の分子積層構造や溶媒成分に対するメソゲン成分の親和性などもメソフェーズピッチの物性を左右すると考えられるため、メソゲン成分のより詳細な分析が必要である。

第4節 結論

メソゲン成分の違いによるメソフェーズピッチへの影響を調査するため、溶媒成分をAR-THFSに統一し、さまざまなメソゲン成分との加熱混合ピッチを調製した。本研究により得られた知見を以下にまとめた。

1. メソゲン成分の種類ごとにTC値を比較したところ、mNi/ARsは50 wt.%という最も低いTC値を示した。また、軟化点や分子積層状態にも差がみられた。この結果より、メソゲン成分の物性によって、メソフェーズピッチの物性も大きく左右されることがわかった。
2. 最も低いTC値を示したmNMP-THFIは、「芳香環に結合する芳香族炭素」、「カタ芳香

族炭素」をより多く持つことが、メソゲン成分として有利に働いた可能性がある。しかし、メソゲン成分として理想的な分子構造は未だ十分には明らかになっていない。

参考文献

- [1] R. Tanaka, E. Sato, JE. Hunt, RE. Winans, S. Sato, T. Takanohashi, “Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering”, *Energy and Fuels*, **18**, 1118-1125 (2004).

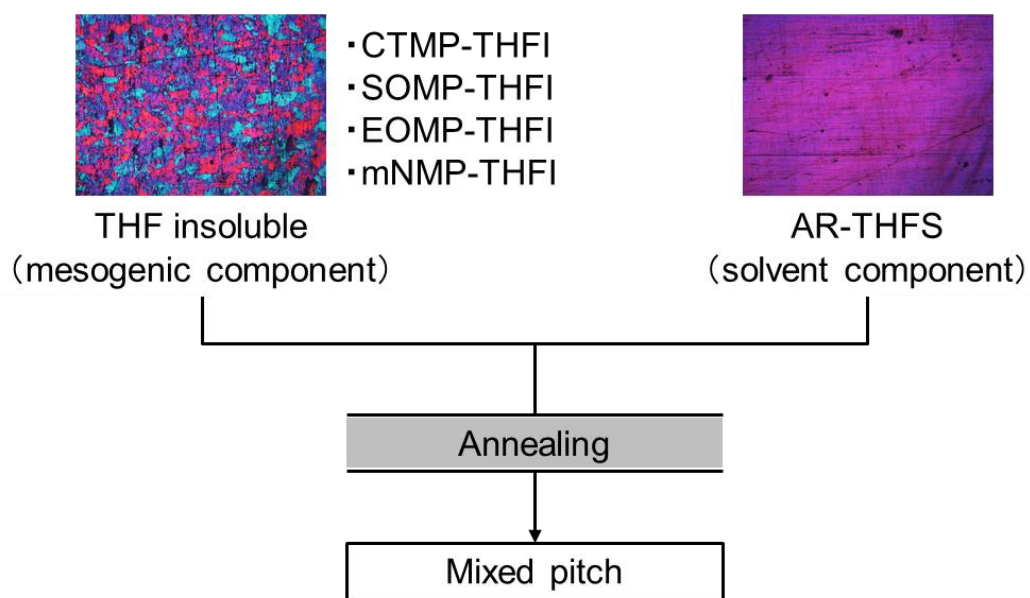


Figure 3-1. 第3章における研究フローチャート

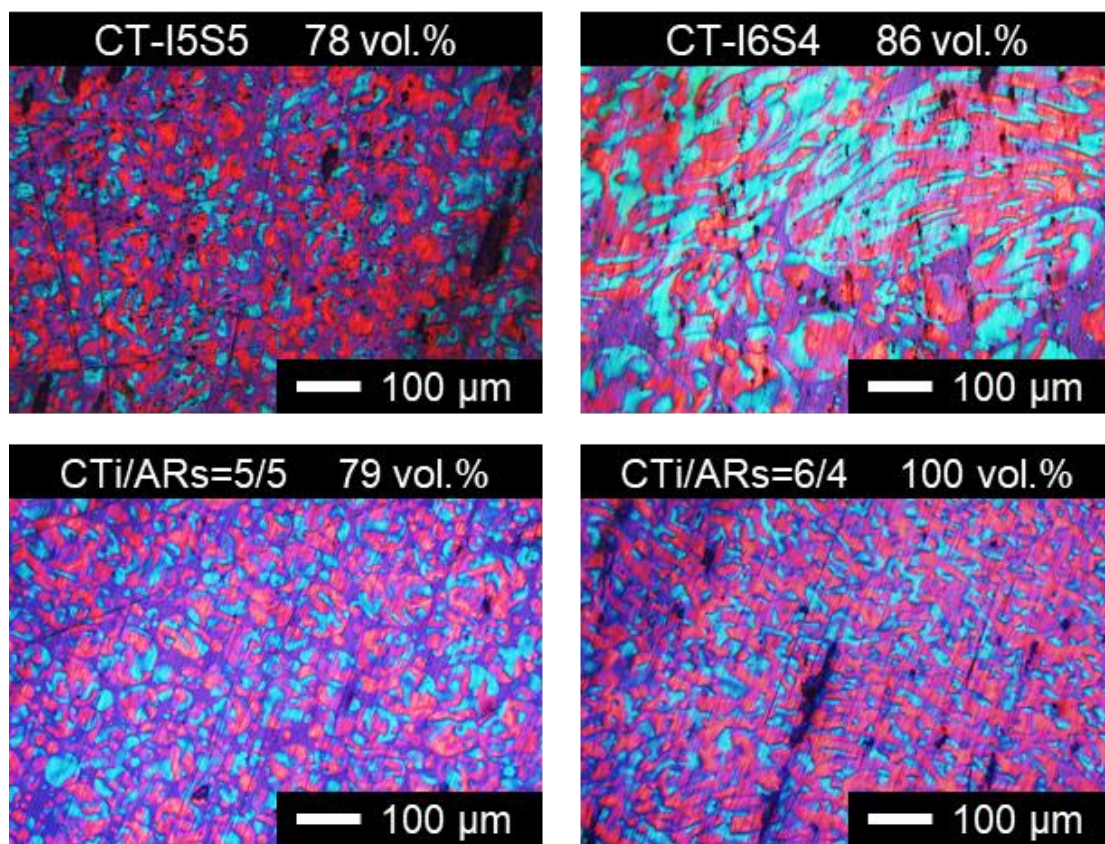


Figure 3-2. CT-THFIとAR-THFSを各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像

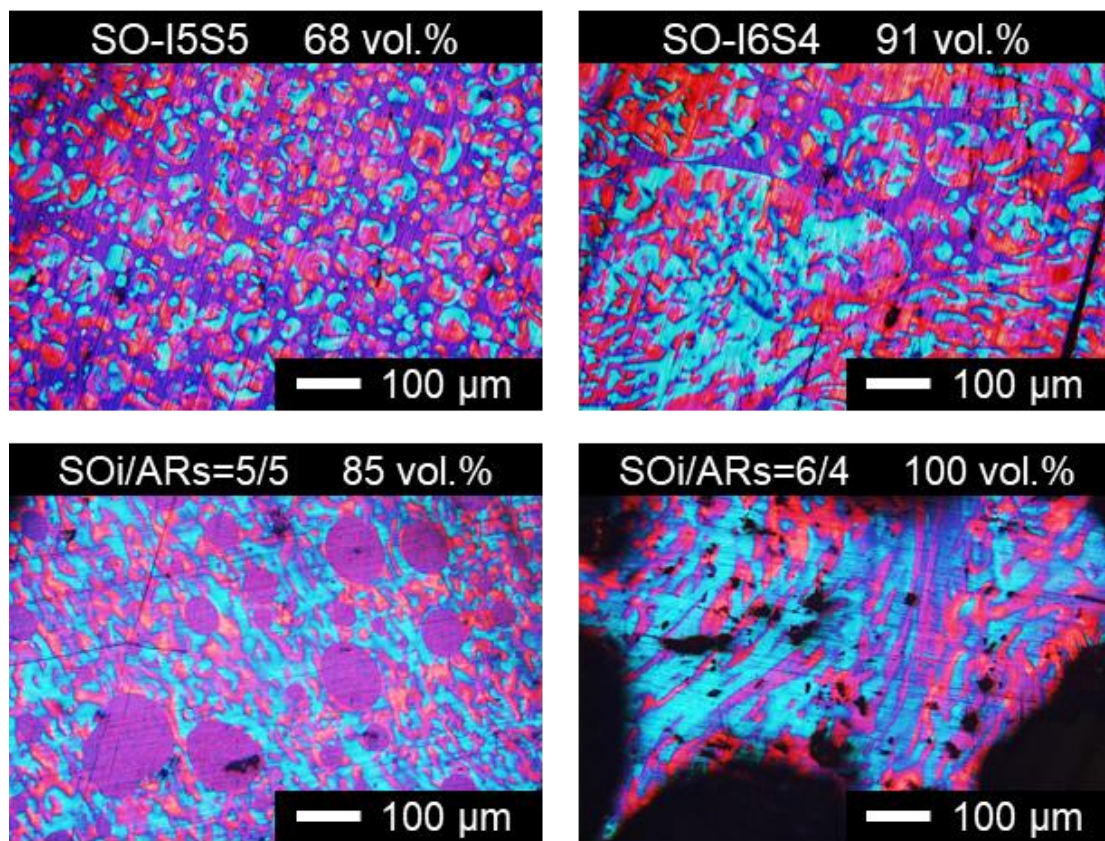


Figure 3-3. SO-THFIとAR-THFSを各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像

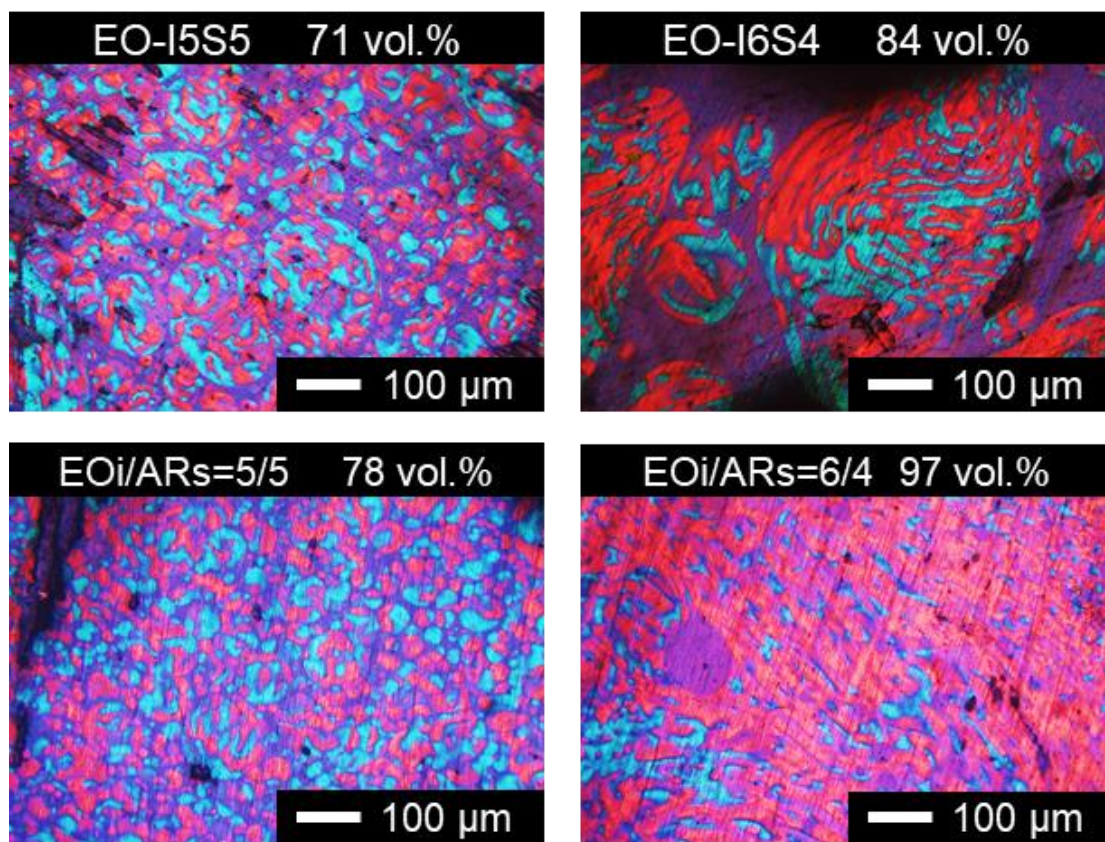


Figure 3-4. EO-THFIとAR-THFSを各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像

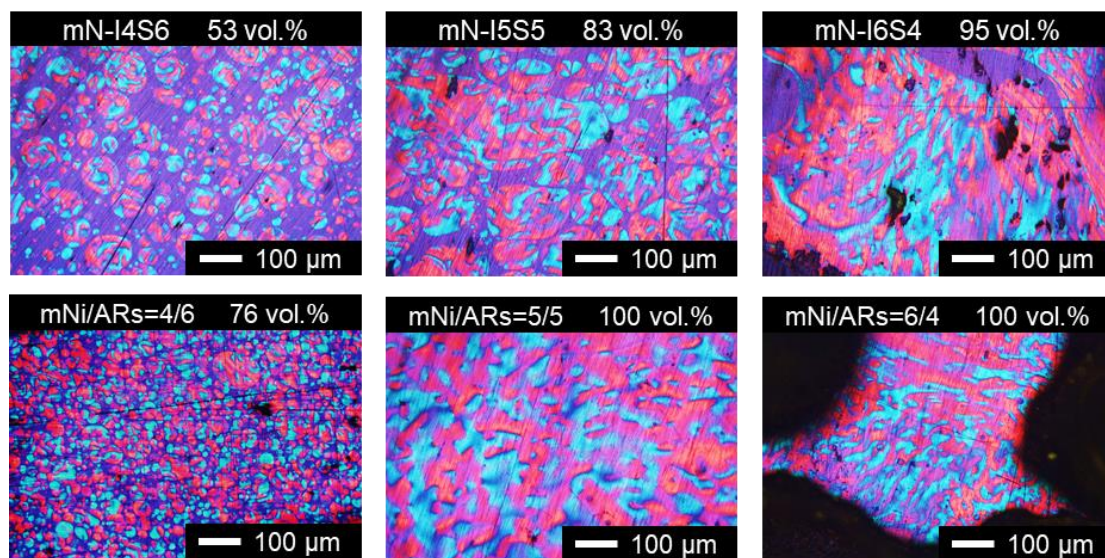


Figure 3-5. mN-THFIとAR-THFSを各比率で加熱混合したピッチの偏光顕微鏡像

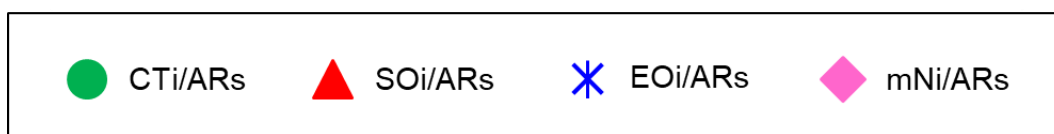


Figure 3-6. AR-THFSを溶媒成分として用いた加熱混合ピッチの異方性含有量

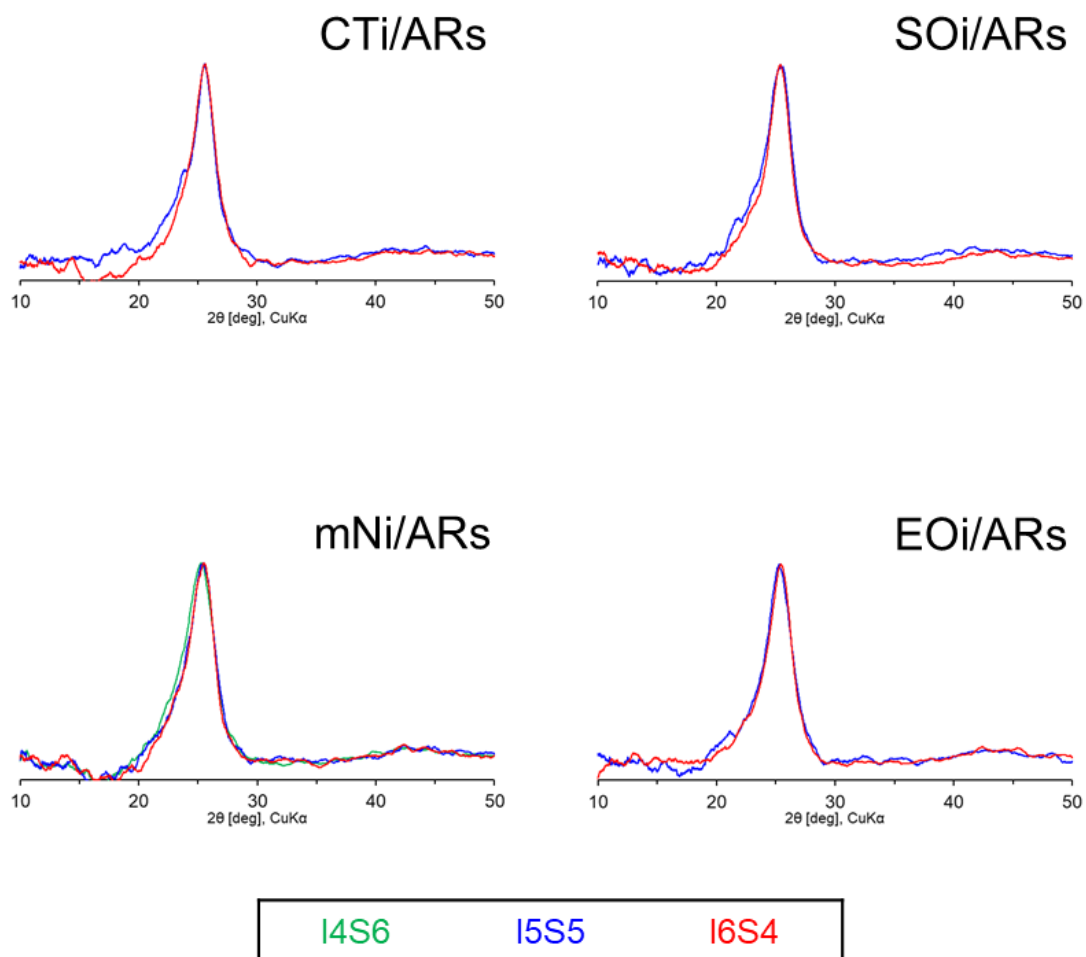


Figure 3-7. AR-THFSを溶媒成分とした加熱混合ピッチのXRDスペクトル

Table 3-1. AR-THFSを溶媒成分とした加熱混合ピッチの軟化点と分子積層パラメータ

	TMA	XRD		
	Softening point [°C]	d_{002} * ¹ [nm]	L_c (002)* ² [nm]	Number of stacking sheets [-]
AR-I4S6	230	0.352	3.57	11.2
AR-I5S5	238	0.353	3.63	11.3
AR-I6S4	242	0.351	3.77	11.7
CTi/ARs=5/5	254	0.348	4.16	12.9
CTi/ARs=6/4	271	0.347	4.24	13.2
SOi/ARs=5/5	222	0.350	3.70	11.6
SOi/ARs=6/4	260	0.350	4.07	12.6
EOi/ARs=5/5	222	0.352	3.23	10.2
EOi/ARs=6/4	240	0.350	3.84	12.0
mNi/ARs=4/6	204	0.353	3.13	9.9
mNi/ARs=5/5	240	0.349	3.77	11.8
mNi/ARs=6/4	255	0.349	4.07	12.7

*1 d_{002} : 分子積層の積層間距離

*2 L_c (002) : 分子積層の積層厚さ

第 4 章 溶媒成分の違いによるメソフェーズピッチへの影響

第 1 節 緒言

第 2 章の研究結果より、メソフェーズピッチの種類によって TC 値が異なることが確認され、これはメソフェーズピッチに含有されるメソゲン成分や溶媒成分の違いによるものだと考えた。第 3 章ではメソゲン成分の種類によって、調製したメソフェーズピッチの TC 値や軟化点などに違いが生じることを確認した。続く本章では、溶媒成分の違いによりメソフェーズピッチの物性に影響が現われるかどうかの調査を目的とした。

第 2 章および第 3 章ではメソゲン成分や溶媒成分としてメソフェーズピッチから THF 分別により抽出したものを使用してきたが、本章では溶媒成分として、別個に調製した等方性ピッチを用いた。これにより、もともとメソフェーズピッチの溶媒成分ではなかった等方性ピッチが溶媒成分として機能するかどうかを評価できると考えた。

Figure 4-1 に第 4 章における研究フローチャートを示す。溶媒成分として使用する等方性ピッチの原料として SO やコールタールピッチ (CTP) の異なる分子組成を持つものを用いることにより、異なる物性を持つ等方性ピッチを調製した。SO はエチルやプロピル基を持つ 3 つまたは 4 つの多環式芳香族炭化水素を主に含んでいる[1]。一方で、CTP は主に水素やメチル基などの短鎖アルキル基を持つ 3 つまたは 4 つの多環式芳香族炭化水素を含んでいる[2]。また、個別に調製した溶媒成分を含有した加熱混合ピッチから炭素繊維を調製し、この炭素繊維の機械的特性および結晶特性についても議論した。

第 2 節 実験

4.2.1. メソゲン成分の抽出と溶媒成分ピッチの調製

本研究で用いるメソゲン成分は、AR ピッチ (三菱ガス化学株式会社) を THF で溶媒分別することによって抽出した AR-THFI を用いた。

溶媒成分ピッチは SO と CTP を原料として、それぞれ調製した。これらの原料を 370°C、3 h、Ar 雰囲気において熱処理した。その後、薄膜蒸留法 (Thin layer evaporation : TLE) により軟化点を 140°C に調節した。加えて、CTP 由来の溶媒成分ピッチについては、軟化点を 180°C、220°C に調節したものも調製した。これらの溶媒成分ピッチは SO140、CTP140、CTP180、CTP220 と命名した。

4.2.2. メソゲン成分と溶媒成分ピッチの加熱混合

AR-THFI（メソゲン成分）と各原料より調製した溶媒成分ピッチを加熱混合した。混合比率は重量比で 4/6、5/5、6/4、7/3 である。AR-THFI と溶媒成分ピッチを乳鉢ですり潰しながら混合した後、この混合物を 350°C、30 min、N₂ 雰囲気下で攪拌しながら加熱処理した。以後、得られた加熱混合ピッチは、AR-THFI/SO140(X/Y)、AR-THFI/CTP140(X/Y)、AR-THFI/CTP180(X/Y)、AR-THFI/CTP220(X/Y)（ここでの X/Y とは混合比 4/6、5/5、6/4、7/3 である）と表記する。

4.2.3. 炭素繊維の調製（溶融紡糸、不融化、炭素化、黒鉛化）

上記の加熱混合ピッチの中から AR-THFI/CTP180(4/6)を選択し炭素繊維を調製した。調製した加熱混合ピッチをノズルの長さが 0.5 mm、径が 0.5 mm (L/D=1) の紡糸ノズルを取り付けた装置で溶融紡糸した。**Figure 4-2** には用いた溶融紡糸装置の概略やノズルの形状を示した。得られたメソフェーズピッチ繊維は 270°C、空気雰囲気下で不融化を行った。不融化の際の昇温速度は 0.5 °C/min であり、保持時間は設けていない。不融化後の繊維を 1000°C、20 °C/min、30 min、真空下において熱処理することにより炭素化を行った。その後、炭素化した繊維は 2800°C、15 °C/min、10 min、Ar 雰囲気下で黒鉛化した。

4.2.4. 分析

各ピッチサンプルの光学的組織の観察には偏光顕微鏡（POM; BX51-P; オリンパス）を用いた。事前準備として、ピッチをポリエステル樹脂に埋め込み、ピッチの観察面を研磨紙やアルミナパウダーによって研磨した。

各ピッチサンプルの軟化点は熱機械分析装置（TMA; TMA/SS6300; EXSTAR6300 SII; セイコーインスツル）によって測定した。

調製した溶媒成分ピッチの元素組成（C、H、N、O_{diff}、灰分）を調査するため元素分析（MT-5 CHN Corder; ヤナコ）を行った。CやH、N以外のヘテロ元素の含有量は、O_{diff} = 100 - (C+H+N)により算出した。

調製した溶媒成分ピッチの分子量分布と平均分子量（Average molecular weights : AMWs）を算出するため、(TOF Mass; JMS-S3000; 日本電子) による測定を行った。サンプルを THF に 1.0 wt.% の割合で溶かし、この溶液を測定用プレート上に滴下した。測定時のレーザー強度は 55%、ディレイタイムは 500 ns である。

溶媒成分ピッチを固体¹³C-核磁気共鳴装置（¹³C-NMR; ECA400; 日本電子）により測定することで、分子構造と芳香族度（Carbon aromaticity : f_a ）を決定した。粉碎したピッチサンプルをジルコニア標準サンプルケース（φ3.2 mm）に充填し測定を行った。

調製した加熱混合ピッチの分子積層の大きさを調べるため、30 kV、40 mAでのCuK α 線

を使用しX線回折測定（XRD; RINT TTR-III; リガク）を行った。XRD測定の測定範囲は $2\theta=5-90^\circ$ であり、スキャン速度は $0.05^\circ/\text{min}$ である。得られた回折図は、回折線の 10° と 30° を直線で結んだ線をベースラインとして補正した。また、本研究では（002）方向の分子積層に起因するピークを使用して、分子積層の分子間幅 d_{002} 、分子積層の厚さ $L_c(002)$ 、分子の積層枚数を以下のような式でそれぞれ求めた。

$$n\lambda = 2d_{002}\sin\theta \quad (7)$$

$$L_c(002) = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (8)$$

$$\text{Number of sheets} = \left(\frac{L_c(002)}{d_{002}} \right) + 1 \quad (9)$$

上記の式において θ は散乱角、 λ は使用した X 線の波長、 β は半値幅を示しており、 $L_c(002)$ における K は 0.9 である[3]。また、黒鉛化処理した炭素繊維についても d_{002} 、 $L_c(002)$ を上記と同様の条件で調べた。

黒鉛化繊維の横断面と表面の形態を観察するため、走査型電子顕微鏡（SEM; JSM-6700F; 日本電子）を使用した。SEM 観察時の加圧電圧は 5 kV である。

黒鉛化繊維の機械的特性は JIS R7606: 2000 法に従って、引張試験機（TENSILON; UTM-II -20; オリエンテック）を使用して測定した。

第 3 節 結果と考察

4.3.1. 溶媒成分の違いによるメソフェーズピッチへの影響

Table 4-1 は、第 2 章および第 3 章において調製したさまざまな組み合わせの加熱混合ピッチの TC 値を表にまとめたものである。同じメソフェーズピッチから分別された THFI と THFS から調製した加熱混合ピッチ、CT-IXSY、SO-IXSY、EO-IXSY、mN-IXSY の TC 値は 70 wt.% だった。しかし、AR-THFS を溶媒成分として用いたことで、それぞれの TC 値は CTi/ARs で 60 wt.%、SOi/ARs で 60 wt.%、EOi/ARs でほぼ 60 wt.%（60～70 wt.%）、mNi/ARs で 50 wt.% に低下した。このような結果から、AR-THFS は他の 4 種の THFS と比べて溶媒成分として優れた機能を持っていることがわかった。これは、AR-THFS が他の THFS よりも溶媒成分として理想的に近い分子構造を持つ可能性があることを示唆している。2.3.2. 節において述べた通り AR-THFS は、豊富なナフテン環と脂肪族側鎖を有している。一方で、CTMP-THFS、SOMP-THFS、EOMP-THFS、mNMP-THFS は AR-THFS に比べて、ナフテン環や脂肪族側鎖が少ない。よって、このような分子構造の特徴が異方性発現の促進（TC 値の

低下)を引き起こす原因となっていると推察した。

4.3.2. AR ピッチおよびそのメソゲン成分 (AR-THFI) と溶媒成分 (AR-THFS)、SO および CTP 由来の溶媒成分ピッチの分析結果

偏光顕微鏡像により観察した AR ピッチ、AR-THFI、AR-THFS、SO140、CTP140、CTP180、CTP220 の光学的組織を **Figure 4-3** に示した。AR-THFI は 100 vol.% 異方性組織を、AR-THFS は 100 vol.% の等方性組織を示した。また、SO140、CTP140 は 100 vol.% の等方性組織を示したのに対して、CTP180 や CTP220 には等方性組織の中に小さな異方性球晶が分布している様子が確認できた。

Figure 4-4 には AR ピッチ、AR-THFI、AR-THFS、SO140、CTP140、CTP180、CTP220 の分子量分布と AMWs を示した。また、**Table 4-2** に AR ピッチ、AR-THFI、AR-THFS、SO140、CTP140、CTP180、CTP220 の元素分析結果、AMWs、 f_a をまとめた。SO140 の分子量分布は、AR ピッチの溶媒成分である AR-THFS と同じような形を描いており、その AMWs は $m/z = 475$ であった。CTP 由来の溶媒成分は AR-THFS や SO140 よりも広い分子量分布をとるとともに、より高い AMWs、 f_a を有していた。また、CTP 由来の溶媒成分ピッチは、その軟化点が高くなるほど H/C が小さく、AMWs や f_a が高くなった。これらの結果から、CTP 由来の溶媒成分ピッチに含まれる化合物が AR-THFS や SO140 に比べて、より短鎖なアルキル基を持ち、より多環に重合していることを示唆している。

4.3.3. メソゲン成分と溶媒成分ピッチの加熱混合により調製したピッチの分析結果

Figure 4-5~4-8 には SO や CTP を原料として調製した溶媒成分ピッチをメソゲン成分である AR-THFI と加熱混合して調製したピッチの偏光顕微鏡像を示す。また、これらの加熱混合ピッチの軟化点を **Table 4-3** にまとめた。**Figure 4-5~4-8** からわかるように、加熱混合ピッチに使用された溶媒成分ピッチの種類や混合比によっては、100 vol.% の異方性組織を示す加熱混合ピッチが確認できた。このことから、個別に調製した等方性ピッチは、メソフェーズピッチの溶媒成分になりうるということがわかった。**Figure 4-5** に示す AR-THFI/SO140 ではすべての混合比において、多くの小さな異方性球晶を含む等方性部分と、異方性部分が混在している様子が確認できた。これは、SO140 は高温において AR-THFI を溶融するが、AR-THFI とは相いれないことを示唆している。SO140 分子量分布は AR-THFS に似た形を描いていたが、SO140 を含有した加熱混合ピッチは AR ピッチのような 100 vol.% 異方性にならなかった。前章でも言及したように、AR-THFS には豊富なナフテン構造を含んでおり、溶媒成分に含まれるナフテン構造はメソフェーズピッチの異方性発現に有利に働くと推察した。SO140 にはナフテン構造があまり含まれていなかったため、異方性組織と等方性組織の相分離が生じたのだと考えられる。**Figure 4-6** に示すように、AR-THFI/CTP140 は AR-THFI

の量が 60 wt.%を超える加熱混合ピッチでは 100 vol.%異方性組織を示した。また、AR-THFI/CTP140 において AR-THFI の量が 50 wt.%を下回ると等方性球体が異方性組織の中に現れ、最終的に小さな異方性球晶を持つ等方性組織を示すようになった。AR-THFI/CTP140(6/4)、(5/5)の軟化点は 235°Cと 223°Cであり、未処理の AR ピッチの 246°Cよりも低い値だった。**Figure 4-7** に示した AR-THFI/CTP180 では混合比(7/3)および(6/4)の時に 100 vol.%異方性組織を示した。AR-THFI の比率が 50 wt.%を下回ると異方性組織の中に等方性の球体が確認できるようになったが、CTP140 の時と異なり混合比(4/6)においても異方性組織が大部分を占めていた。これらの AR-THFI/CTP180(5/5)と(4/6)の軟化点は 236°Cと 228°Cであり、未処理の AR ピッチよりも低い軟化点を示した。**Figure 4-8** に示した AR-THFI/CTP220 についても他の CTP 由来溶媒成分ピッチと同様に、AR-THFI の比率が 60 wt.%の時には 100 vol.%異方性を示した。しかし、AR-THFI/CTP220(4/6)は AR-THFI/CTP180(4/6)よりも異方性含有量が低くなった。これは高温下において AR-THFI/CTP220(4/6)は粘度が高く、メソゲン成分が不均一に分布したためだと考えられる。さらに、AR-THFI/CTP220 の軟化点は、どの混合比においても未処理の AR ピッチより高い値となった。

Figure 4-9 には各加熱混合ピッチの混合比に対して、それぞれの異方性含有量をプロットした。調製した加熱混合ピッチが 100 vol.%を示すために必要なメソゲン成分の最低量 (TC 値) は AR-THFI/CTP180 において 50 wt.%、AR-THFI/CTP140 と AR-THFI/CTP220 では 60 wt.%、AR-THFI/SO140 では 70 wt.%以上であるという結果になった。このことから、SO140 は AR-THFI というメソゲン成分に対して適切な溶媒成分ピッチではなかったことがわかった。一方で、CTP 由来の溶媒成分ピッチは AR-THFI に対して比較的良好な溶媒成分であったと考えられ、特に CTP180 は今回調製した溶媒成分の中で最適な溶媒成分ピッチであった。これらの結果より、本研究において用いた溶媒成分ピッチの溶媒性能は CTP180>AR-THFS>CTP220>CTP140>SO140 の順であった。CTP180 に含有されるナフテン構造は AR-THFS よりもはるかに低いにも関わらず、CTP180 は良好な溶媒性能を示した。このような結果が何に起因して生じたものなのかを CTP180 の分析結果からは厳密に特定できなかった。しかし、この結果はメソフェーズピッチでの異方性発現に有利に働く溶媒成分の化学構造ファクターが、先に述べたナフテン構造以外にも存在していること示唆している。

Figure 4-10 には溶媒成分として比較的良好であった CTP 由来の溶媒成分ピッチを混合した加熱混合ピッチの XRD スペクトルを示す。**Figure 4-11** には、XRD スペクトルより得られた分子積層間距離 d_{002} 、積層厚さ L_c (002)、積層枚数を混合比率に対したプロットした。得られた加熱混合ピッチの d_{002} の値は未処理の AR ピッチの値と近かった。また、 L_c (002) や積層枚数は、加熱混合ピッチ中の溶媒成分ピッチの増加に伴い減少した。しかし、AR-THFI/CTP180 は他の二つに比べて、この L_c (002)や積層枚数の減少が緩やかであった。

4.3.4. AR-THFI/CTP180(4/6)より調製した黒鉛化繊維の構造と機械的特性

AR-THFI/CTP180(4/6)から得られた黒鉛化繊維の構造と機械的特性を調査した。AR-THFI/CTP180(4/6)は異方性含有量が高く、AR ピッチよりも低い軟化点を有しているため、黒鉛化繊維の前駆体として選択した。**Figure 4-12** に AR ピッチと AR-THFI/CTP180(4/6)より調製した黒鉛化繊維の側面および断面の SEM 画像を示す。どちらの前駆体も優れた紡糸性を示し、側面は滑らかであり、断面はよく発達した放射状構造であることが確認できた。**Table 4-4** には AR ピッチと AR-THFI/CTP180(4/6)由来の黒鉛化繊維の各調製段階での収率と機械的特性をまとめた。AR-THFI/CTP180(4/6)由来の黒鉛化繊維の引張強度、伸び率、ヤング率は、それぞれ 2.7 ± 0.3 GPa、 $0.6 \pm 0.1\%$ 、 470 ± 70 GPa であった。これらの AR-THFI/CTP180(4/6)を前駆体とした黒鉛化繊維の機械的特性は、AR ピッチから調製した黒鉛化繊維と比べて同等もしくはそれ以上であった。さらに、**Table 4-5** に示した黒鉛化繊維の d_{002} 、 $L_c(002)$ も同等の値を示した。これらの結果から、個別に調製された溶媒成分を混合したメソフェーズピッチを前駆体として黒鉛化繊維が調製可能であることがわかり、黒鉛化繊維の機械的特性についても影響を与えなかった。

第 4 節 結論

本章では、さまざまな溶媒成分を用いることで、メソフェーズピッチの物性に影響が生じるのかを調査した。また、別個に調製した等方性ピッチが、メソフェーズピッチの溶媒成分の代替として機能するかどうかを評価した。これらの研究より得られた知見を以下に示す。

1. 溶媒成分の種類によって、メソフェーズピッチの TC 値や軟化点などに差がみられた。この結果より、溶媒成分もメソゲン成分と同様に、メソフェーズピッチの物性を決定する重要なファクターであることがわかった。
2. 各メソフェーズピッチのもともとの溶媒成分の代わりに AR-THFS を溶媒成分として用いた加熱混合ピッチでは、TC 値が低下した。したがって、AR-THFS は優れた溶媒機能を持つ溶媒成分であることが確認できた。AR-THFS は、他の溶媒成分比べて、より多くのナフテン環や脂肪族側鎖を有していたことが原因だと推察した。
3. 溶媒成分の種類や混合した比率によっては、100 vol.%の異方性組織を持つメソフェーズピッチを得ることができた。これは別個に調製した等方性ピッチが、メソフェーズピッチの溶媒成分として使用できることを意味する。
4. CTP 由来の溶媒成分ピッチは、SO 由来の溶媒成分ピッチよりも AR-THFI に対して優れた溶媒性能を示した。特に CTP180 は AR-THFS と比べても良好な溶媒性能を示した。この

結果はメソフェーズピッチでの異方性発現に有利となる溶媒成分の化学構造ファクターが、ナフテン構造以外にも存在していること示唆している。

5. AR-THFI/CTP180(4/6)から調製された黒鉛化繊維と AR ピッチより調製した黒鉛化繊維の機械的特性を比較した。この結果より、別途調製した溶媒成分を混合したメソフェーズピッチからでも、AR ピッチ由来の黒鉛化繊維の機械的特性に匹敵する黒鉛化繊維の調製が可能であることがわかった。

参考文献

- [1] O. Katoh, S. Uemura, Y. Korai, I. Mochida, “Preparation of mesophase pitch and high performance carbon fiber from decant oil”, *J. Jpn Petrol. Inst.*, **47**, 100-106 (2004).
- [2] I. Mochida, Y. Sakai, S. Fujiyama, M. Komatsu, “Development of process for manufacturing of mesophase pitch from aromatic hydrocarbons”, *日本化学会誌*, **1**, 1-10 (1997).
- [3] R. Tanaka, E. Sato, JE. Hunt, RE. Winans, S. Sato, T. Takanohashi, “Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering”, *Energy and Fuels*, **18**, 1118-1125 (2004).

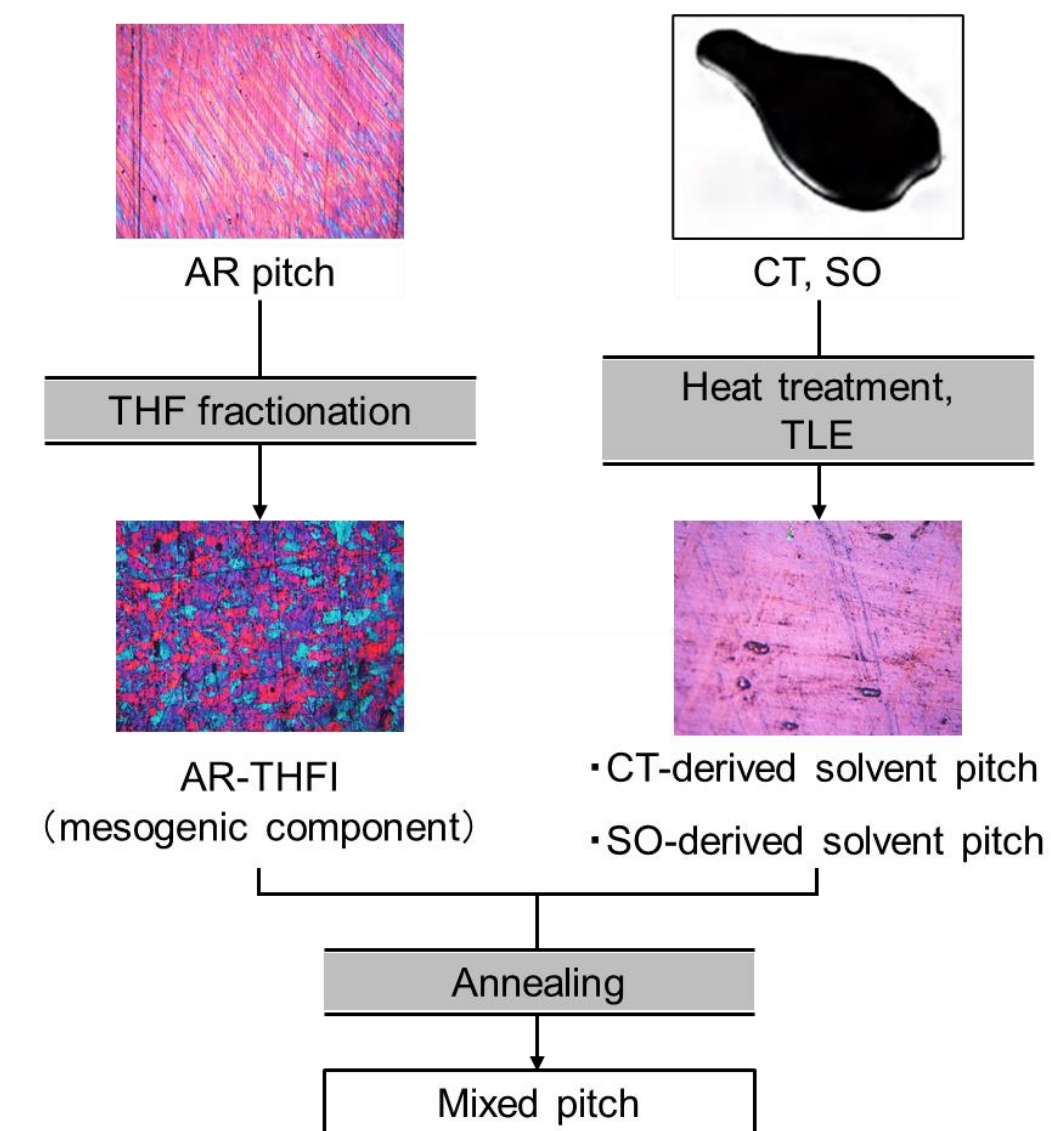


Figure 4-1. 第4章における研究フローチャート

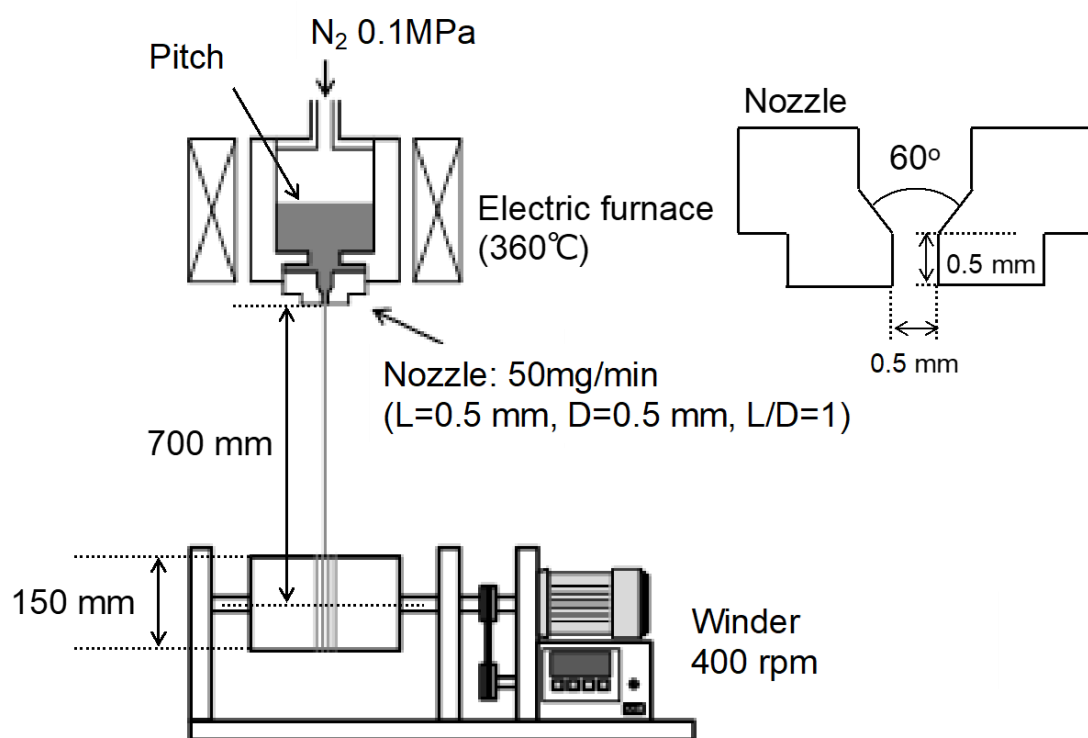


Figure 4-2. 溶融紡糸装置の概略図

Table 4-1. さまざまな加熱混合ピッチのTC値

Mesogen component	Solvent component	TC of the newly prepared pitch [wt. %]
AR-THFI	AR-THFS	60
COMP-THFI	COMP-THFS	70
	AR-THFS	60
SOMP-THFI	SOMP-THFS	70
	AR-THFS	60
EOMP-THFI	EOMP-THFS	70
	AR-THFS	60-70
mNMP-THFI	mNMP-THFS	70
	AR-THFS	50

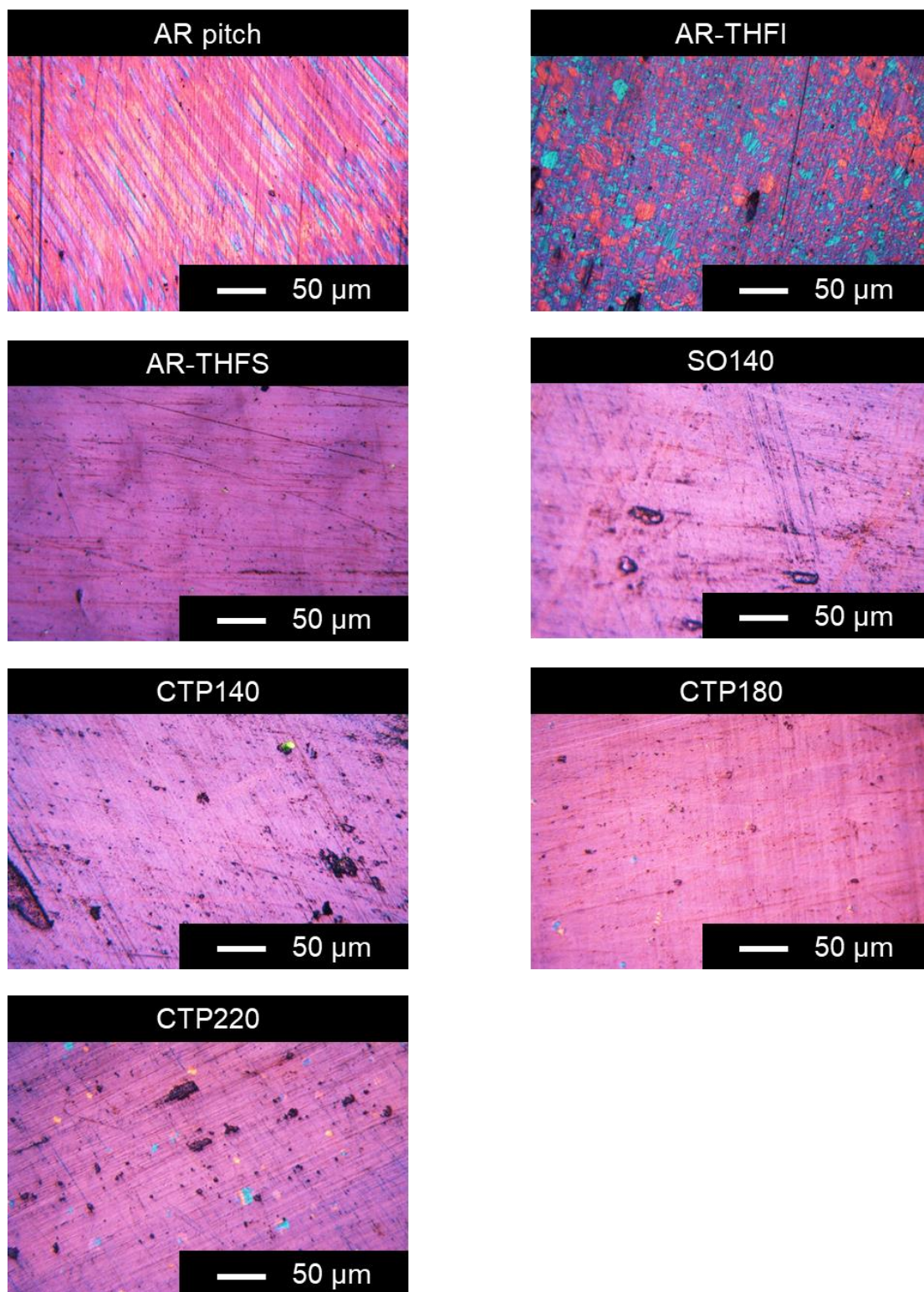


Figure 4-3. ARピッチ、AR-THFI、AR-THFS、溶媒成分ピッチの偏光顕微鏡像

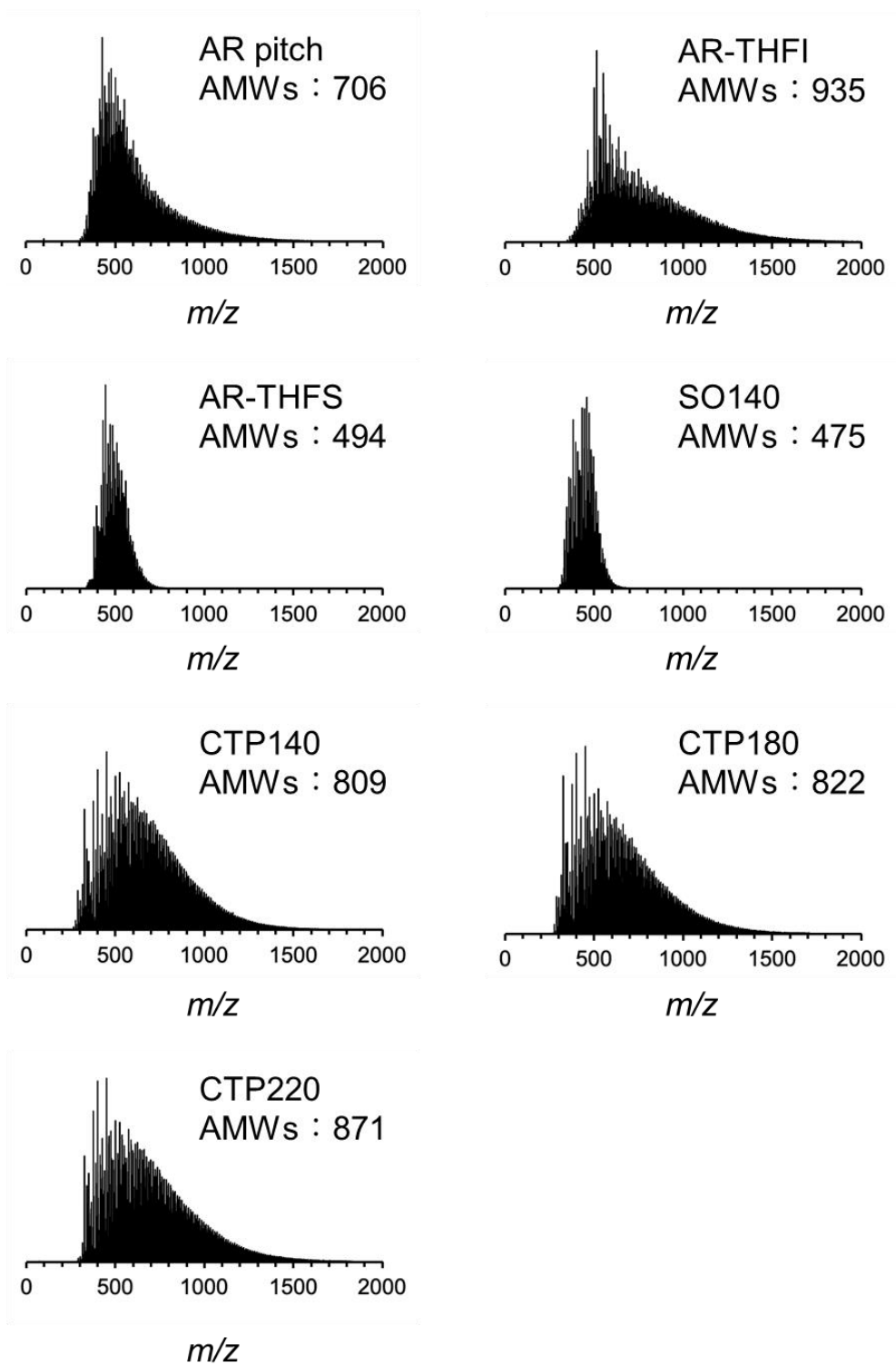


Figure 4-4. ARピッチ、AR-THFI、AR-THFS、溶媒成分ピッチの分子量分布と平均分子量 (AMWs)

Table 4-2. ARピッチ、AR-THFI、AR-THFS、溶媒成分ピッチの諸物性

	Elemental analysis					TOF Mass	¹³ C NMR
	C	H	N	O _{diff.} * ¹	H/C	AMWs* ²	f _a * ³
	[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]	[-]	[amu]	[-]
AR pitch	94.5	4.8	0.0	0.7	0.61	706	0.79
AR-THFI	94.6	4.4	0.0	1.0	0.56	935	0.90
AR-THFS	94.2	5.3	0.0	0.6	0.67	494	0.71
SO140	92.9	5.5	0.2	1.4	0.72	475	0.89
CTP140	93.4	4.1	1.0	1.5	0.53	809	0.98
CTP180	93.7	4.0	1.0	1.4	0.51	822	0.98
CTP220	93.9	3.9	1.0	1.2	0.50	871	0.99

*1 $O_{\text{diff}} = 100 - (H + C + N)$

*2 平均分子量 (Average molecular weights : AMWs)

*3 芳香族度 (Carbon aromaticity : f_a)

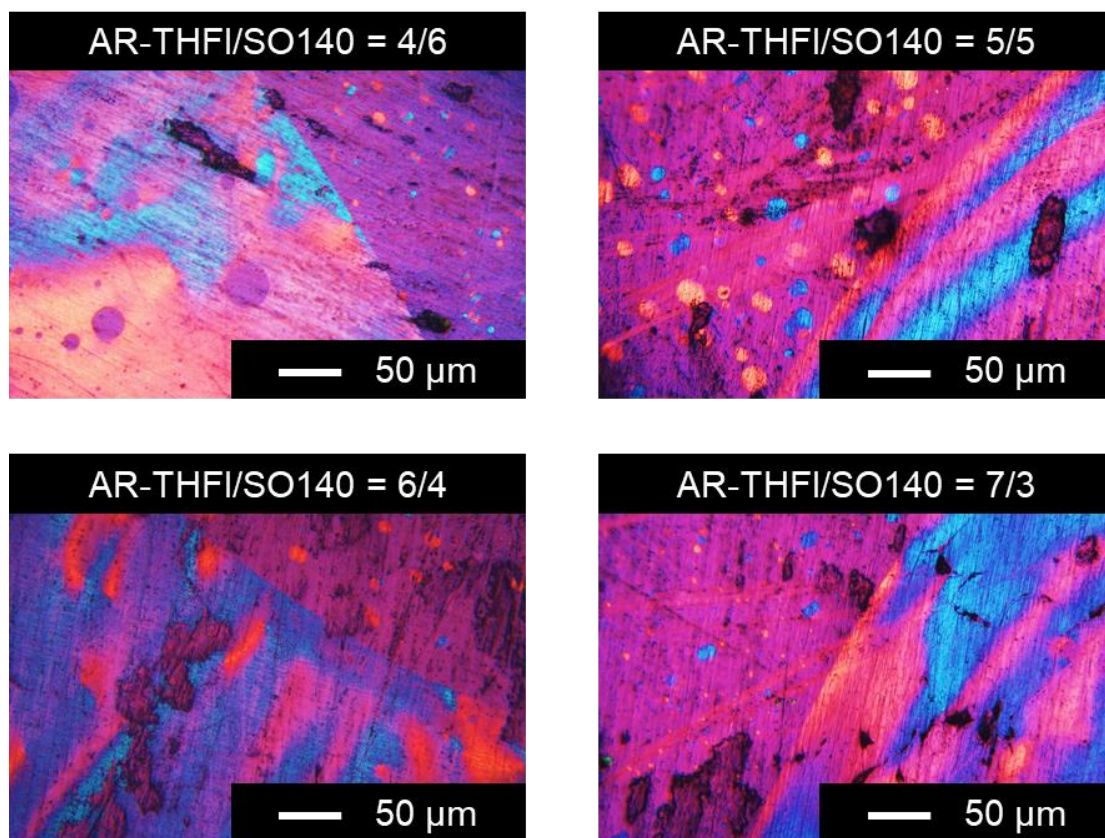


Figure 4-5. 各混合比率のAR-THFI/SO140の偏光顕微鏡像

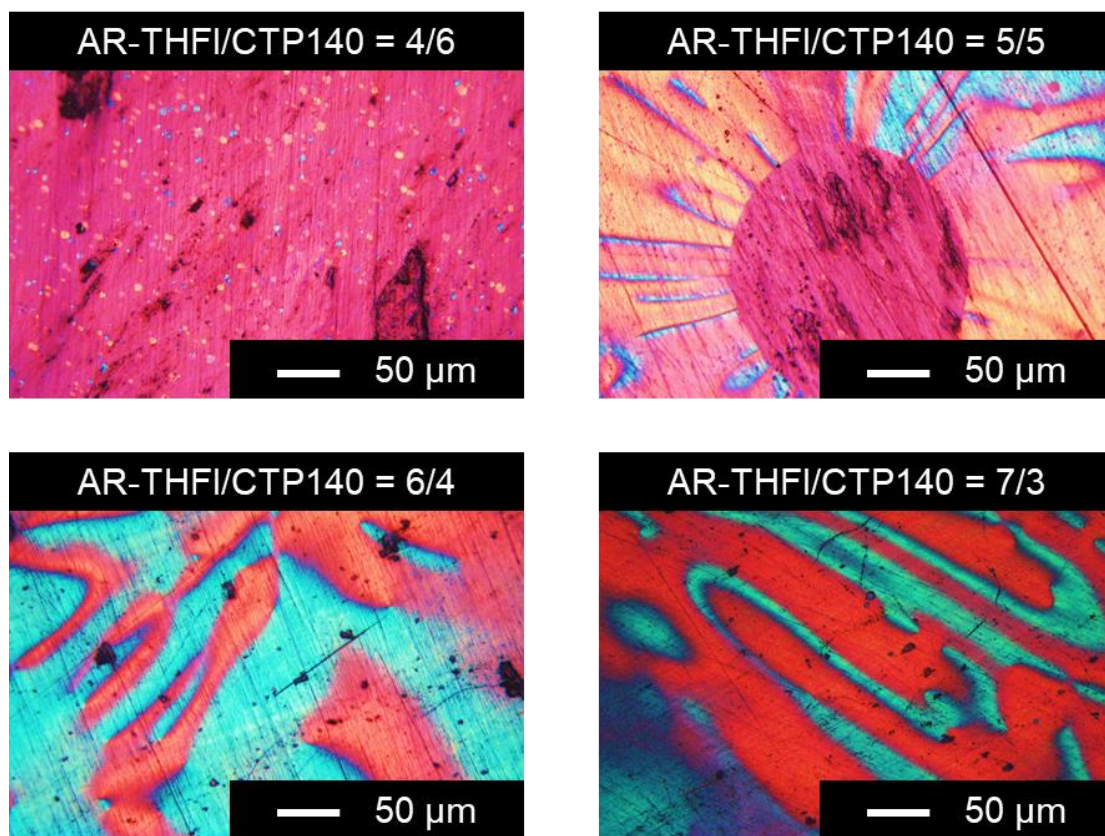


Figure 4-6. 各混合比率のAR-THFI/CTP140の偏光顕微鏡像

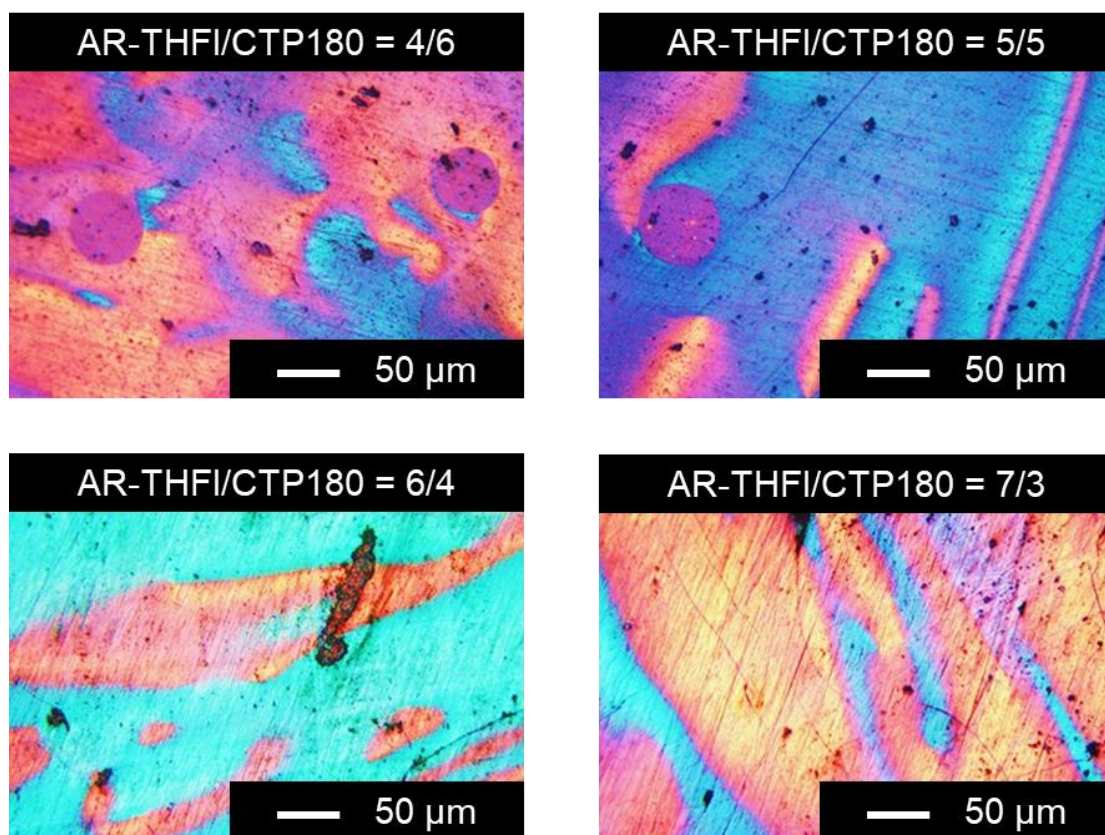


Figure 4-7. 各混合比率のAR-THFI/CTP180の偏光顕微鏡像

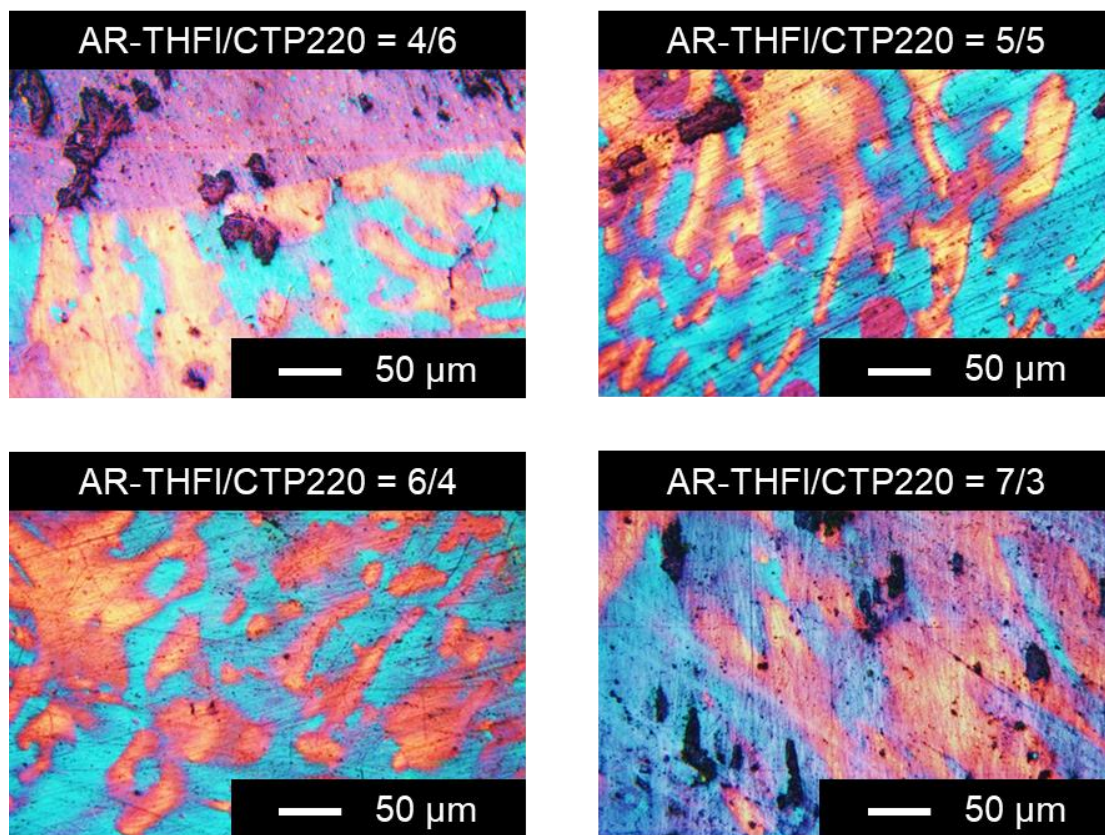


Figure 4-8. 各混合比率のAR-THFI/CTP220の偏光顕微鏡像

Table 4-3. 各加熱混合ピッチの軟化点

Weight ratio [wt/wt]		4/6	5/5	6/4	7/3
AR-THFI/SO140	Softening point [°C]	255	240	253	266
AR-THFI/CTP140		230	223	235	255
AR-THFI/CTP180		228	236	253	258
AR-THFI/CTP220		253	254	258	259

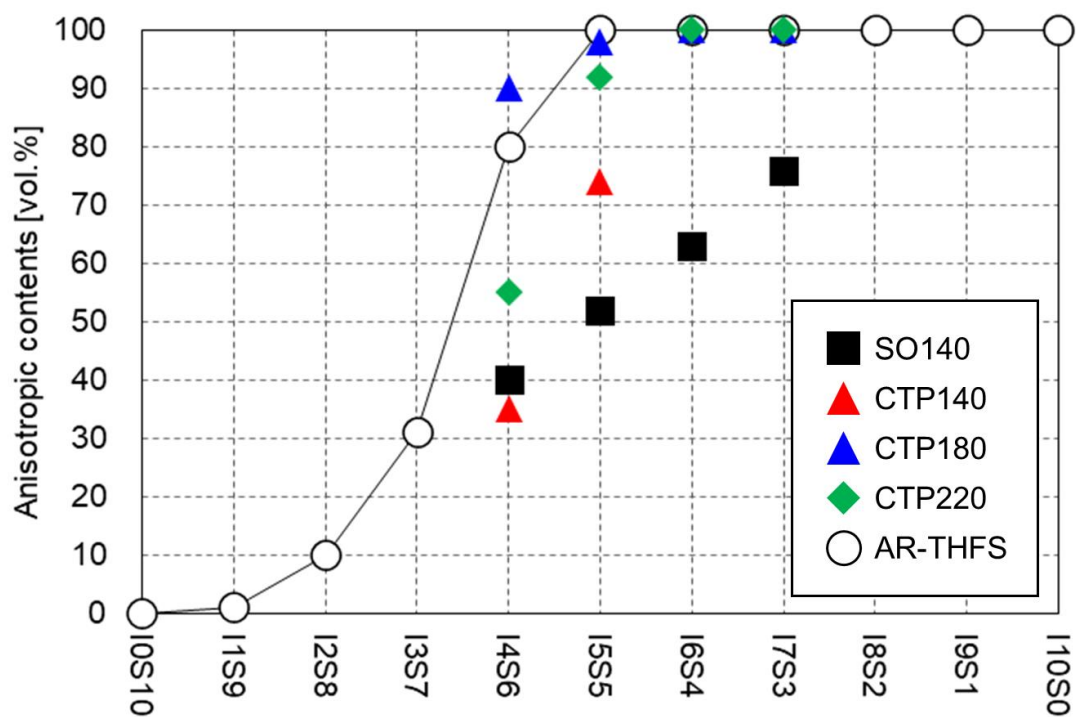


Figure 4-9. 混合比率に対する加熱混合ピッチの異方性含有量

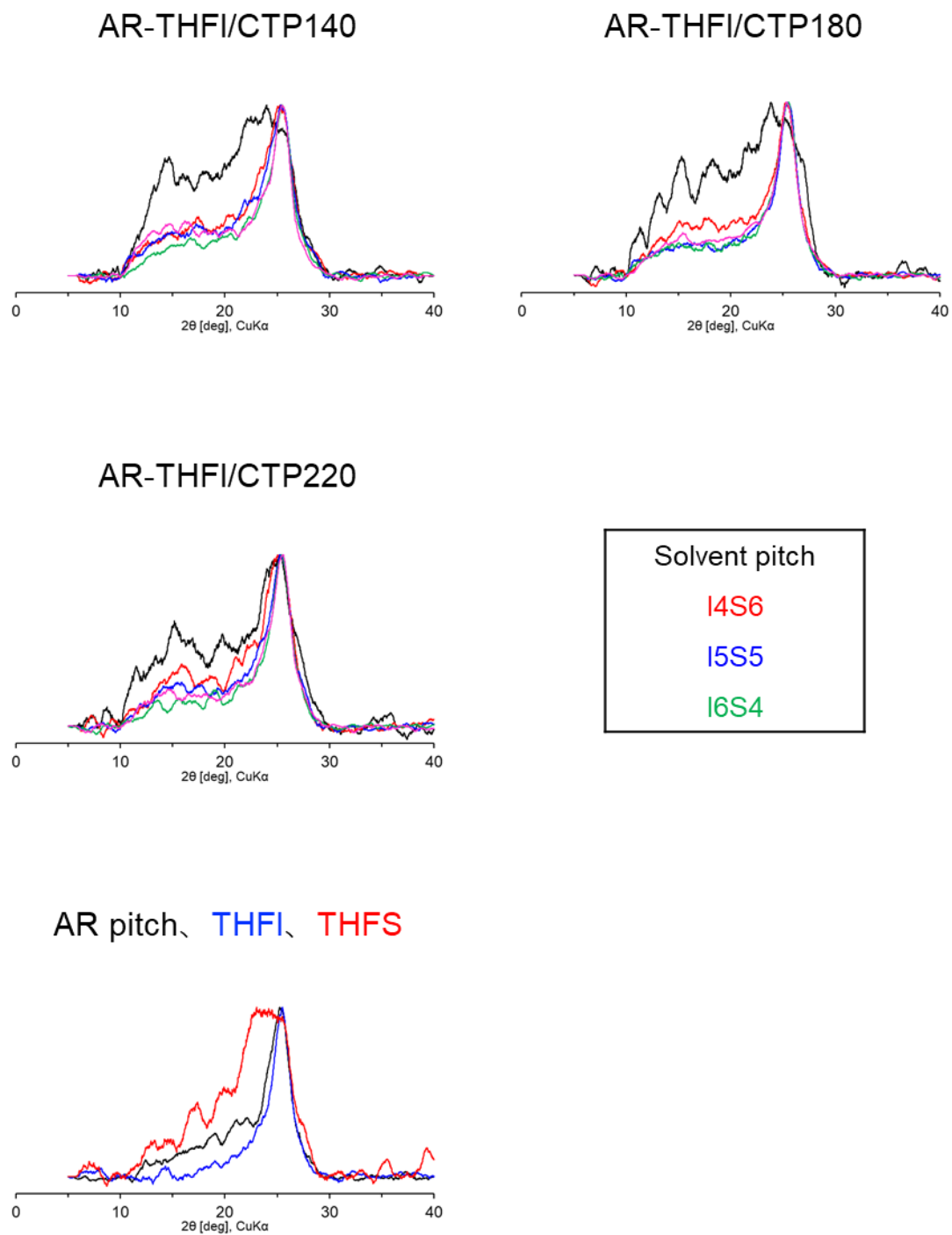


Figure 4-10. 加熱混合ピッチおよびARピッチ、AR-THFI、AR-THFSのXRDスペクトル

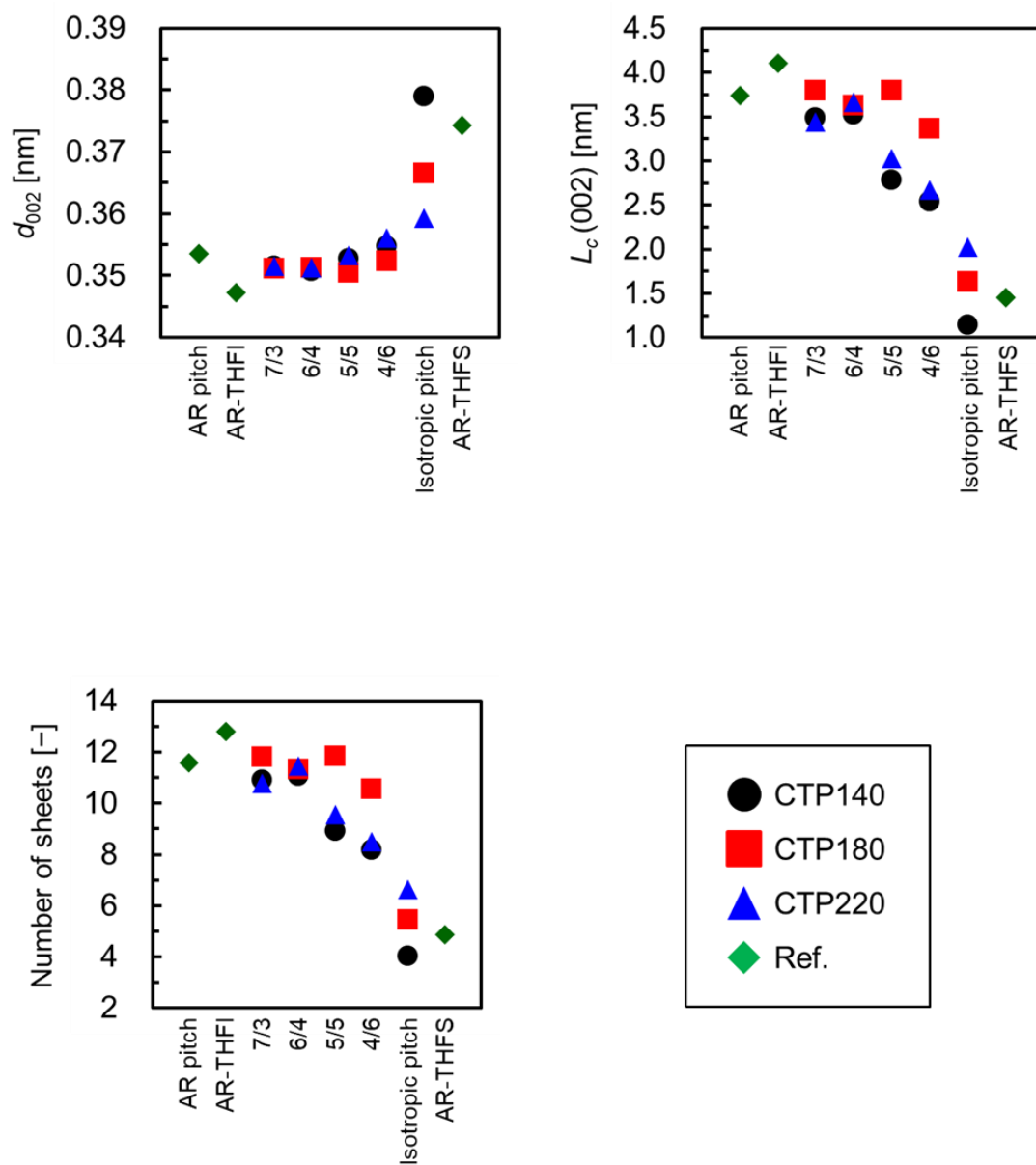


Figure 4-11. 混合比率に対するCTP由来の溶媒成分ピッチを混合した加熱混合ピッチの d_{002} 、 $L_c(002)$ 、分子積層枚数

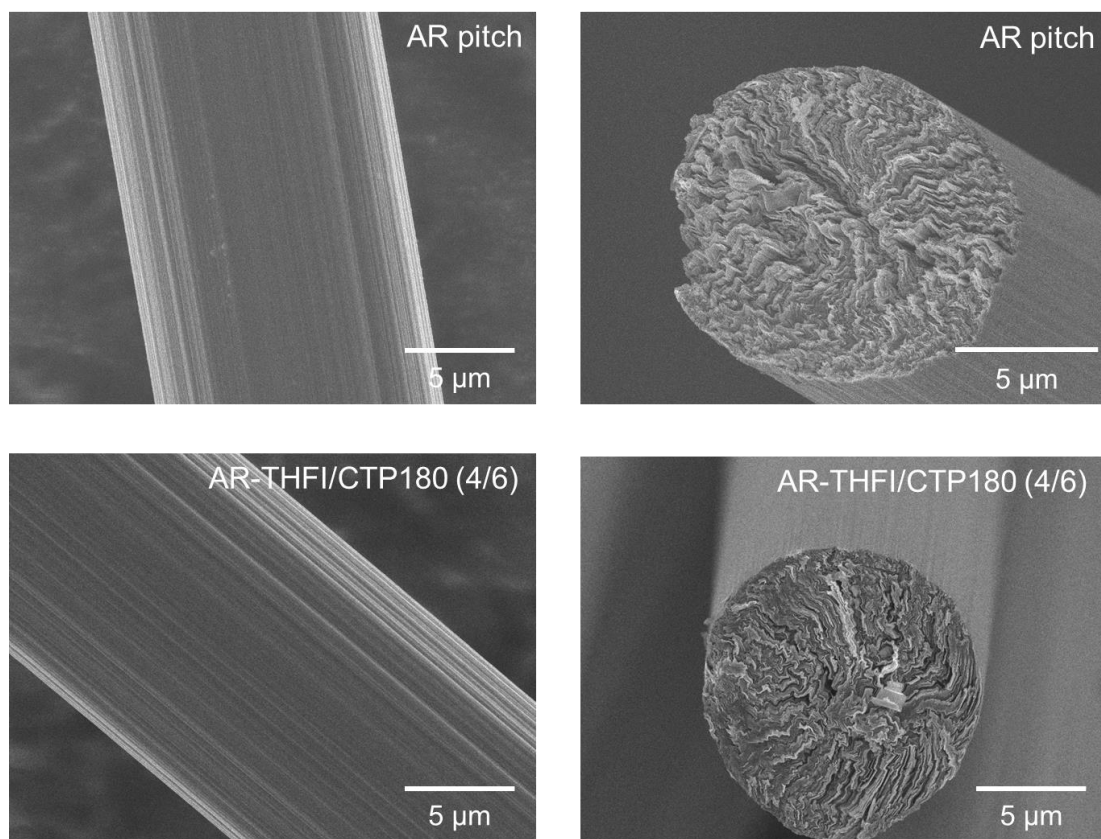


Figure 4-12. ARピッチおよびAR-THFI/CTP180(4/6)より調製した黒鉛化繊維の表面と断面のSEM画像

Table 4-5. AR ピッチ、AR-THFI/CTP(4/6)由来の黒鉛化繊維の各製造過程の収率と機械的特性

	Yield _(S) *1	Yield _(C) *1	Yield _(G) *1	Diameter*2	TS*3	ER*4	YM*5
	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[μm]	[GPa]	[%]	[GPa]
AR pitch	112.2	88.5	86.1	13.7 ± 0.5	2.6 ± 0.4	0.6 ± 0.1	450 ± 50
AR-THFI/CTP180(4/6)	108.4	90.2	86.8	14.0 ± 1.0	2.7 ± 0.3	0.6 ± 0.1	470 ± 70

*1 Yield_(S)、Yield_(C)、Yield_(G)はそれぞれ不融化、炭素化、黒鉛化の際の収率を表す

*2 黒鉛化繊維の平均的な直径

*3 引張強度 (tensile strength : TS)

*4 伸び率 (Elongation ratio : ER)

*5 ヤング率 (Young's modulus : YM)

Table 4-5. AR ピッチ、AR-THFI/CTP180(4/6)由来の黒鉛化繊維の d_{002} と L_c (002)

	d_{002}	L_c (002)
	[nm]	[nm]
AR pitch	0.337	28.7
AR-THFI/CTP180 (4/6)	0.338	24.0

第 5 章 リオトロピック液晶特性に基づく加熱混合法によるメソフェーズピッチの高収率調製

第 1 節 緒言

現在、メソフェーズピッチは、非常に高い弾性率と高い熱伝導率を備えた炭素繊維の前駆体として用いられている。しかし、メソフェーズピッチ由来の炭素繊維は価格が高いことを理由として、その応用は限定的なものとなっている[1, 2]。メソフェーズピッチの優れた紡糸性は、接触水素化や水素供与体との熱処理によって実現されてきた[3, 4]。この水素化プロセスは、ピッチ中の多環芳香族炭化水素の(002)方向の積層を阻害する脂肪族側鎖を除去する作用を持つ[5]。それだけではなく、このプロセスはナフテン環を導入によりピッチの軟化点と熔融状態ピッチの粘度を低下させ、均質な繊維を容易に紡糸できるようにする[6]。このような作用を持つことから、紡糸性の高いメソフェーズピッチを製造するためには、水素化プロセスは不可欠であると考えられてきた。しかし、水素化によって高分子量化合物を低分子量化合物へと変換し、この低分子量化合物はその後の処理で容易に除去されるため、最終的なメソフェーズピッチの収率は低くなる。このような理由から水素化処理を経たメソフェーズピッチは高い紡糸性を示すが、収率が 5~15 wt.%と非常に低く[7]、これがメソフェーズピッチのコスト上昇の明確な理由となっている。つまり、メソフェーズピッチ由来の炭素繊維の低価格化のためには、前駆体であるメソフェーズピッチの製造コストの削減が必要である。そこで、我々はメソフェーズピッチのリオトロピック液晶特性を応用することで、水素化処理を経ない方法で高収率なメソフェーズピッチの調製を試みた。

いくら水素化処理を経ない製造過程であっても、メソゲン成分の調製では、より過酷な熱処理を施すため収率が溶媒成分よりも低くなる。これまでの研究により、100 vol.%異方性のメソフェーズピッチの TC 値は 60~70 wt.%の場合が多く、メソゲン成分が過半を占めることから、加熱混合により得られたメソフェーズピッチも低収率になってしまう。このため、溶媒成分として 30~40 vol.%の異方性組織が含まれたピッチを使用することを試みた。メソゲン成分の調製収率に比べれば、この 30~40 vol.%の異方性組織が含まれたピッチの調製収率は高いため、加熱混合ピッチの調製の際に、このようなピッチの割合を高くすれば加熱混合ピッチを高収率で得られると考えた。また、これまでの研究結果より、メソゲン成分の比率が高いほどピッチの異方性発現量は増し、メソゲン成分の量が十分であるならば 100 vol.%異方性メソフェーズピッチが得られることがわかっている。このようなメソフェーズピッチのリオトロピック液晶特性から、メソゲン成分の混合割合が少なくても、溶媒成分として用いた 30~40 vol.%の異方性組織を含んだピッチからもメソゲン成分が供給されるため、100 vol.%異方性メソフェーズピッチが調製できることを期待した。

Figure 5-1 に上記に示した目的を達成するための研究アプローチを示す。まず、本研究で

は原料である SO と CT を精製するため、THF による溶媒分別を行った。水素化処理を経ない工程でピッチを調製するため、得られた SO-THFS と CT-THFS に対して加圧熱処理および N₂ 吹き込み処理を行うことでピッチを調製した。その後、これらのピッチの THFI 成分を抽出することによって、SO および CT 由来のメソゲン成分を分画した。さらに、これらのメソゲン成分を別途調製した異方性含有量 30～40 vol.% のピッチと加熱混合することにより、100 vol.% の異方性組織を有するメソフェーズピッチの調製を試みた。このような工程でメソフェーズピッチを製造することにより、高収率にメソフェーズピッチは得られると考えた。さらに、得られたメソフェーズピッチから炭素繊維を調製し、それぞれの炭素繊維の紡糸性、機械的特性を比較検討した。

第 2 節 実験

5.2.1. SO および CT 由来のピッチの調製とメソゲン成分の抽出

Figure 5-2 は本研究の全体的な実験プロセスのフローチャートである。本研究で調製されるメソゲン成分や溶媒成分は、SO や CT の THF 可溶分を原料として調製した。**Table 5-1** に SO-THFS、CT-THFS の分析結果をまとめた。

1. メソゲン成分の調製

SO-THFS と CT-THFS に対してオートクレーブを用いて加圧熱処理を行った。この加圧熱処理において熱処理温度は SO では 340℃、CT では 370℃である。また、保持時間は 3 h、N₂ 自圧下において熱処理した。加圧処理したサンプルは 415℃、5 °C/min、6 h、200 mL/min で窒素吹き処理を行った。続いて窒素吹き処理サンプルを 390℃、5°C/min、10min、20 hPa という条件で TLE を行った。ここで得られたサンプルをそれぞれ P340SOP と P370CTP 名付けた。

メソゲン成分を得るため P340SOP と P370CTP の THFI を抽出した。P340SOP と P370CTP を 50℃の THF 中に攪拌し、吸引ろ過を行って THF 可溶分と不溶分を分別した後、60℃で 6 h 減圧乾燥を行った。ここで得られたメソゲン成分は、それぞれ P340SOP-THFI と P370CTP-THFI と命名した。

2. 溶媒成分として用いるピッチの調製

本研究では、溶媒成分として 30～40 vol.% の異方性組織を含有するピッチを用いた。まず、オートクレーブを用いて SO-THFS を 320℃で、CT-THFS を 340℃で加圧熱処理した。その後、これら加圧熱処理サンプルは 370℃で TLE 処理し、溶媒成分として使用するピッチを調製した。結果として得られたピッチは P320SOP および P340CTP と命名した。

また、P320SOP および P340CTP についても THF 溶媒分別によりメソゲン成分を抽出し、分析を行った。(それぞれ P320SOP-THFI および P340CTP-THFI と命名)

5.2.2. 加熱混合によるメソフェーズピッチの調製

調製したピッチを **Figure 5-2** に示したような組み合わせで、加熱混合することによって新たにメソフェーズピッチを調製した。メソゲン成分として抽出した P340SOP-THFI と P370CTP-THFI を、溶媒成分として調製した P320SOP と P340CTP に重量比 3/7 の比率で混合した。これら混合物を 370～410℃の温度で 10 min、攪拌しながら熱処理した。P340SOP-THFI と P320SOP から調製した加熱混合ピッチを SS-MP、P340SOP-THFI と P340CTP から調製した加熱混合ピッチを SC-MP、P370CTP-THFI と P320SOP から調製した加熱混合ピッチを CS-MP、P370CTP-THFI と P340CTP から調製した加熱混合ピッチを CC-MP と命名した。ここで S と C はそれぞれ SO と CT 由来のピッチを使っていることを意味する。また、原料に対する加熱混合ピッチの収率 (Yield_{MP}) は以下のような式で算出した。

$$\text{Yield}_{\text{MP}} = (\text{Yield}_{\text{THFI}} \times 0.3 + \text{Yield}_{\text{p}} \times 0.7) \times \text{Yield}_{\text{Mix}} \quad (10)$$

この式において、 $\text{Yield}_{\text{THFI}}$ は P340SOP-THFI と P370CTP-THFI の原料に対する収率、 Yield_{p} は P320SOP と P340CTP の原料に対する収率、 $\text{Yield}_{\text{Mix}}$ は混合加熱時の収率を表している。

5.2.3. 水素化ピッチの調製

SO-THFS および CT-THFS を用いて水素化を得た方法でメソフェーズピッチを調製し、収率、軟化点および異方性含有量を、上記の加熱混合ピッチと比較した。SO-THFS および CT-THFS の水素化処理は水素供与体化合物であるテトラリンを用いて行った。原料をテトラリンと 1/1 (wt/wt) の比率で混合し、SO-THFS/テトラリンでは 370℃、1 h で、CT-THFS/テトラリンでは 450℃、1 h で熱処理を行った[6]。真空蒸留によって水素化サンプルからテトラリンを除去した後、415℃、6 h という条件で窒素吹き処理をした。次に得られたサンプルを異方性含有量が約 90 vol.% 以上に達するまで 390℃、5 °C/min、10 min、10 hPa で TLE 処理した。以後、このような方法で得られたメソフェーズピッチは、それぞれ HS-MP および HC-MP と表記する。

5.2.4. 加熱混合ピッチを前駆体とした炭素繊維の調製

上記のような方法で調製した加熱混合ピッチの性能を評価するため、加熱混合ピッチから炭素繊維を調製した。まず、調製した加熱混合ピッチをノズルの長さが 0.5 mm、径が 0.5 mm (L/D=1) の紡糸ノズルを取り付けた装置で熔融紡糸した。窒素ガスによる圧力と熔融紡糸温度を注意深く制御して、加熱混合ピッチの押出量が 50 mg/min となるようにした。

SS-MP、SC-MP、CS-MP、CC-MP の紡糸温度は、それぞれ 340°C、380°C、360°C、390°C である。得られたピッチ繊維を 270°C、0.5 °C/min で不融化处理した。次に不融化处理したピッチ繊維を 1000°C、30 min、真空下で炭素化し、続いて 2800°C、10 min、Ar 雰囲気下において黒鉛化处理をした。炭素化处理と黒鉛化处理の昇温速度は、それぞれ 20 °C/min、15 °C/min である。得られた炭素繊維は、それぞれ SS-MPCF、SC-MPCF、CS-MPCF、CC-MPCF と命名した。

5.2.5. 分析

調製したピッチや加熱混合ピッチの光学的組織を観察するため、偏光顕微鏡 (POM; BX51-P; オリンパス) を用いた。事前準備として、ピッチをポリエステル樹脂に埋め込み、ピッチの観察面を研磨紙やアルミナパウダーによって研磨した。

各ピッチサンプルの軟化点は熱機械分析装置 (TMA; TMA/SS6300; EXSTAR6300 SII; セイコーインスツル) によって測定した。測定は室温から 400°C に達するまで行い、昇温速度は 5 °C/min、窒素雰囲気下で測定した。また、測定前にサンプルをアルミナパンに詰め、370°C で 10 min アニールした。

原料、調製したピッチやメソゲン成分の元素組成を調査するため元素分析 (MT-5 CHN Corder; ヤナコ) を行った。C や H、N 以外のヘテロ元素の含有量は、 $O_{\text{diff}} = 100 - (C + H + N)$ により算出した。

原料、調製したピッチやメソゲン成分の分子量分布と平均分子量 (Average molecular weights : AMWs) を算出するため、(TOF Mass; JMS-S3000; 日本電子) による測定を行った。サンプルを THF に 5.0 wt.% の割合で溶かし、この溶液を測定用プレート上に滴下した。測定時のレーザー強度は 50-58%、ディレイタイムは 600 ns である。

原料、調製したピッチやメソゲン成分を液体 ^{13}C -核磁気共鳴装置 (Liquid ^{13}C -NMR; ECA400; 日本電子) により測定することで、分子構造と芳香族度 (Carbon aromaticity : f_a) を決定した。

調製したメソゲン成分の分子積層状態を調べるため 30 kV、40 mA での $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し X 線回折測定 (XRD; RINT-Ultima-III; リガク) を行った。XRD 測定の測定範囲は $2\theta = 5-90^\circ$ であり、スキャン速度は 0.05 °/min である。得られた回折図は、回折線の 10° と 30° を直線で結んだ線をベースラインとして補正した。また、本研究では (002) 方向の分子積層に起因するピークを使用して分子積層の積層間幅 d_{002} 、積層厚さ $L_c(002)$ 、分子の積層枚数を以下のような式で求めた。

$$n\lambda = 2d_{002}\sin\theta \quad (11)$$

$$L_c(002) = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (12)$$

$$\text{Number of sheets} = \left(\frac{L_c(002)}{d_{002}} \right) + 1 \quad (13)$$

上記の式において θ は散乱角、 λ は使用した X 線の波長、 β は半値幅を示しており、 $L_c(002)$ における K は 0.9 である[8]。

黒鉛化繊維の横断面と表面の形態を観察するため、走査型電子顕微鏡 (SEM; JSM-6700F; 日本電子) を使用した。SEM 観察時の加圧電圧は 5 kV である。

黒鉛化繊維の機械的特性は、JIS R7606: 2000 法に従って引張試験機 (TENSILON; UTM-II-20; オリエンテック) を使用して測定した。

第3節 結果と考察

5.3.1. 原料の分析

本研究では、調製するピッチの原料として、キノリン不溶分を除去して SO-THFS と CT-THFS を使用した。**Figure 5-3** に TOF Mass により測定した SO-THFS、CT-THFS の分子量分布を示す。また、**Table 5-1** にはこれらの元素分析結果、平均分子量 (AMWs)、芳香族度 (f_a) をまとめた。SO-THFS の分子量分布は二峰性分布であり、AMWs は $m/z = 506$ だった。これに対し、CT-THFS は単峰性分布であり AMWs は $m/z = 616$ と SO-THFS だった。また、CT-THFS は SO-THFS よりも炭素原子の含有量が高く、H/C 値が小さく、 f_a が大きいことがわかった。これらの結果より、CT-THFS は SO-THFS と比べて脂肪族側鎖が少なく、多環芳香族炭化水素化合物が多いことがわかった。このような原料の分子構造から CT-THFS は分子積層を形成するのに適した構造を持つと考えた。

5.3.2. CT および SO 由来のピッチとそのメソゲン成分の分析結果

Figure 5-2 に示すように 4 種類のピッチ (P320SOP、P340SOP、P340CTP、P370CTP) を加圧および窒素吹き処理、TLE 処理によって調製した。メソゲン成分用ピッチは、「メソゲン成分を高収率で得ること」、「メソゲン成分を調製する際に過剰な熱処理を避けること」をポイントとして調製した。**Figure 5-4** には、偏光顕微鏡により撮影したピッチの光学的組織の様子を示した。SO-THFS から調製した P320SOP と P340SOP の異方性含有量は、それぞれ 40 vol.% と 70 vol.% であった。P320SOP はよく合体し成長した異方性球晶を含んでいたが、P340SOP では比較的小さな異方性球晶が均一に分散していた。また、CT-THFS 由来の P340CTP と P370CTP の異方性含有量は、それぞれ 30 vol.% と 70 vol.% であった。P340CTP は 50 μm ほどの異方性球晶が確認できたのに対して、P370CTP では小さな異方性球晶を有する等方性組織と異方性組織が混在するような組織だった。

Figure 5-5 は SO-THFS や CT-THFS から調製した 4 種のピッチの分子量分布である。**Table 5-2** には調製した 4 種類のピッチの収率と元素分析結果、AMWs、 f_a をまとめた。SO-THFS および CT-THFS から調製したピッチの分子量分布の範囲は、原料の分布と比べると高分子量側に広がっていた。同種の原料から調製したピッチ同士で比較すると、より高温で加圧熱処理を施した P340SOP、P370CTP のほうが、高収率かつ高分子量であった。CT 由来のピッチの収率は 50 wt.% 以上であり、SO 由来のピッチよりもはるかに高収率で得られた。また、CT 由来のピッチは、SO 由来のものより低い H/C と高い f_a を有しており、原料での傾向を反映する結果となった。

Figure 5-6 は調製した 4 種のピッチから抽出したメソゲン成分の分子量分布である。また、**Table 5-3** には、これらメソゲン成分の抽出収率と元素分析結果、AMWs、 f_a を示した。P320SOP-THFI や P340SOP-THFI の分子量分布には、いくつかのピークが確認できた。これは、原料である SO-THFS でみられた $m/z=350$ 、 550 の 2 つのピーク (**Figure 5-3**) に当てはまる化合物の二量体～四量体に由来する化合物のピークだと考えた。CT 由来のピッチから得られたメソゲン成分は、どちらも SO 由来のピッチから抽出したものより高い収率を示した。また、加圧熱処理の温度で比較すると、高温で調製されたピッチから得られたメソゲン成分のほうが高収率で得られた。しかし、H/C や f_a には大きな差はみられなかった。これは、それぞれの分子構造がよく似ていることを示している。 f_a は 4 つのメソゲン成分とも 0.95 以上を示しており、これはメソゲン成分がアルキル側鎖のほぼない芳香族化合物で構成されていることを意味している。このように加圧熱処理温度に関係なくメソゲン成分は似たような分子構造を有していたが、より高温で調製されたものはより高い AMWs を示し、これがメソゲン成分の収率が高い理由であると考えられる。

5.3.3. 加熱混合ピッチの分析結果

Figure 5-7 は、加圧熱処理より調製されたメソゲン成分やピッチを加熱混合することにより得られたメソフェーズピッチ (SS-MP、SC-MP、CS-MP、CC-MP) の偏光顕微鏡像と、水素化処理により得られたメソフェーズピッチ (HS-MP、HC-MP) の偏光顕微鏡像である。前者の 4 つのメソフェーズピッチは 100 vol.% の異方性組織を示した。一方で、後者の水素化そりにより得られたメソフェーズピッチは、異方性組織の中に等方性球体が確認でき、それぞれの異方性含有量は、HS-MP で 95 vol.%、HC-MP で 92 vol.% だった。

Table 5-4 に SS-MP、SC-MP、CS-MP、CC-MP および HS-MP、HC-MP の加熱混合処理時における収率 ($\text{Yield}_{\text{Mix}}$)、原料に対する加熱混合ピッチの収率 (Yield_{MP})、軟化点を示す。水素化処理を経ていない方法で調製したメソフェーズピッチの中では、SS-MP が最低な収率を示し、CC-MP が最も高い収率を示した。一方で水素化処理を経ている HS-MP や HC-MP の収率は、それぞれ 13.1 wt.%、21.4 wt.% だった。これらの結果から、このような製造手法で、水素化を行ったメソフェーズピッチよりも高収率なメソフェーズピッチを得ること

ができた。ただ、軟化点については、水素化処理を経て調製したメソフェーズピッチのほう
が低い値を示した。

5.3.4. 炭素繊維の分析結果

得られたメソフェーズピッチを前駆体として炭素繊維を調製した。**Table 5-5** に溶融紡糸
によって得られたピッチ繊維の紡糸性と平均径をまとめた。紡糸性は、溶融紡糸 3 分間にピ
ッチ繊維が何回破断したのかを指標とした。巻取り速度が 400 rpm の時、それぞれのメソフ
ェーズピッチの破断数は、CC-MP > CS-MP > SC-MP > SS-MP の順で並べられ、SS-MP の紡
糸性が最も良かった。溶媒成分として P320SOP を含む SS-MP と CS-MP の押出量は均一で
あり、P320SOP が溶媒成分として優れていることがわかった。一方、溶媒成分として
P340CTP を含む SC-MP と CC-MP は紡糸温度が 380℃以上と高くなり、少量の揮発分を発
生してしまうため、均一な押出が困難であった。また、メソゲン成分影響については、SO
由来のメソゲン成分を含んだ SS-MP や SC-MP は、CT 由来のメソゲン成分を含んだ CS-MP
や CC-MP よりも良好な紡糸性を示した。

これらのピッチ繊維を炭素化および黒鉛化することで黒鉛化繊維を得た。**Figure 5-8** に黒
鉛化繊維の表面と断面の SEM 画像を示す。黒鉛化した繊維は、前駆体であるメソフェーズ
ピッチの種類に関係なく、繊維軸方向の表面に特徴的な滑らかな表面と、放射状の断面構造
を示した。

Table 5-6 には不融化、炭素化、黒鉛化時の収率と、機械的特性をまとめている。各繊維の
不融化収率を比較すると、SS-MP が最も高く、CC-MP が最も低い値を示した。ピッチ繊維
の不融化において、SO 由来の等方性ピッチ繊維は、通常、CT 由来の等方性ピッチよりも多
くの酸化反応が起こる[9]。これは、SO のほうが脂肪族側鎖の含有量が多いことに起因する
とされる[9]。今回、調製したピッチやメソゲン成分も SO 由来もののほうが脂肪族側鎖が多
いため、このような傾向になったと考えられる。一方で、炭素化や黒鉛化収率を比較すると、
SS-MP では豊富な脂肪族側鎖が残ることができなかったため、CC-MP よりも低い収率を示
した[10, 11]。黒鉛化繊維の繊維径が異なるため、機械的特性を正確に比較することは困難
であるが、CT 由来のメソゲン成分を使用したメソフェーズピッチから得られた繊維は、よ
り高い引張強度とヤング率を示した。これは、CT 由来のメソゲン成分を使用したことで配
向性が向上したためである。これを裏付けるため、4 種類のメソゲン成分を XRD により測
定し、それぞれの分子積層状態を調査した。その XRD スペクトルを **Figure 5-9** に示す。ま
た、**Table 5-7** には XRD スペクトルを解析して得られた分子積層間距離 d_{002} 、積層厚さ L_c
(002)、積層枚数をまとめた。この表からわかるように CT 由来のメソゲン成分のほうが SO
由来のメソゲン成分に比べて、より大きな積層を形成していた。

第4節 結論

水素化を経ない方法で高収率なメソフェーズピッチを得るため、SO や CT を原料としてメソゲン成分と 30~40 vol.%の異方性組織を持つピッチを調製した。これらのメソゲン成分を溶媒成分の代替である 30~40 vol.%の異方性組織を持つピッチと加熱混合した。

1. 水素化処理を経ない方法により、100 vol.%の異方性を持つメソフェーズピッチを、水素化処理によって調製したメソフェーズピッチより高収率で調製することに成功した。また、原料別に収率を比較すると CT 由来の成分を含んだメソフェーズピッチのほうがより高収率で得られた。
2. これらの加熱混合ピッチを前駆体として、炭素繊維（黒鉛化繊維）を調製した。溶融紡糸において、どの加熱混合ピッチも相分離を示さず均一な繊維に紡糸できた。SO 由来のメソゲン成分を含む SS-MP や SC-MP は、CT 由来のメソゲン成分を含む CS-MP や CC-MP よりも優れた紡糸性を示した。特に SS-MP は 4 つの加熱混合ピッチの中で最も収率が低かったものの、最高の紡糸性を示した。さらに、それぞれの黒鉛化繊維の機械的特性を比較したところ、CT 由来のメソゲン成分を含んだ加熱混合ピッチから調製した黒鉛化繊維のほうがより優れた機械的特性を示した。

参考文献

- [1] S. Ko, J.E. Choi, C.W. Lee, Y.P. Jeon, “Preparation of petroleum-based mesophase pitch toward cost-competitive high-performance carbon fibers”, *Carbon Letters*, **30**, 35-44 (2020).
- [2] J. Guo, X. Li, H. Xu, H. Zhu, B. Li, A. Westwood, “Molecular structure control in mesophase pitch via co-carbonization of coal tar pitch and petroleum pitch for production of carbon fibers with both high mechanical properties and thermal conductivity”, *Energy and Fuels*, **34**, 6474-6482 (2020).
- [3] D.H. Lee, J. Choi, Y.S. Oh, Y.A. Kim, K.S. Yang, H.J. Ryu, Y.J. Kim, “Catalytic hydrogenation-assisted preparation of melt-spinnable pitches from petroleum residue for making mesophase pitch based carbon fibers”, *Carbon Letters*, **24**, 28-35 (2017).
- [4] I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai, T. Varga, “Comparative evaluation of mesophase pitches derived from coal tar and FCC-DO”, *Journal of Material Science*, **25**, 3484-3492 (1990).
- [5] 大谷杉郎, 真田雄三, “炭素化学の基礎”, オーム社, (1980).
- [6] H. Shimanoe, T. Mashio, K. Nakabayashi, T. Inoue, M. Hamaguchi, J. Miyawaki, I. Mochida, S.H. Yoon, “Manufacturing spinnable mesophase pitch using direct coal extracted fraction and its derived mesophase pitch based carbon fiber”, *Carbon*, **158**, 922-929 (2020).
- [7] O. Katoh, S. Uemura, Y. Korai, I. Mochida, “Preparation of mesophase pitch and high

- performance carbon fiber from decant oil”, *J. Jpn Petrol. Inst.*, **47**, 100-106 (2004).
- [8] R. Tanaka, E. Sato, JE. Hunt, RE. Winans, S. Sato, T. Takanohashi, “Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering”, *Energy and Fuels*, **18**, 1118-1125 (2004).
- [9] S.H.Yoon, Y. Korai, I. Mochida “Assessment and optimization of the stabilization process of mesophase pitch fibers by thermal analyses”, *Carbon*, **32**, 281-287 (1994).
- [10] J. Drbohlav, WTK. Stevenson, “The oxidative stabilization and carbonization of a synthetic mesophase pitch, part I: The oxidative stabilization process”, *Carbon*, **33**, 693-711 (1995).
- [11] J. Drbohlav, WTK. Stevenson, “The oxidative stabilization and carbonization of a synthetic mesophase pitch, part II : The carbonization process”, *Carbon*, **33**, 713-731 (1995).

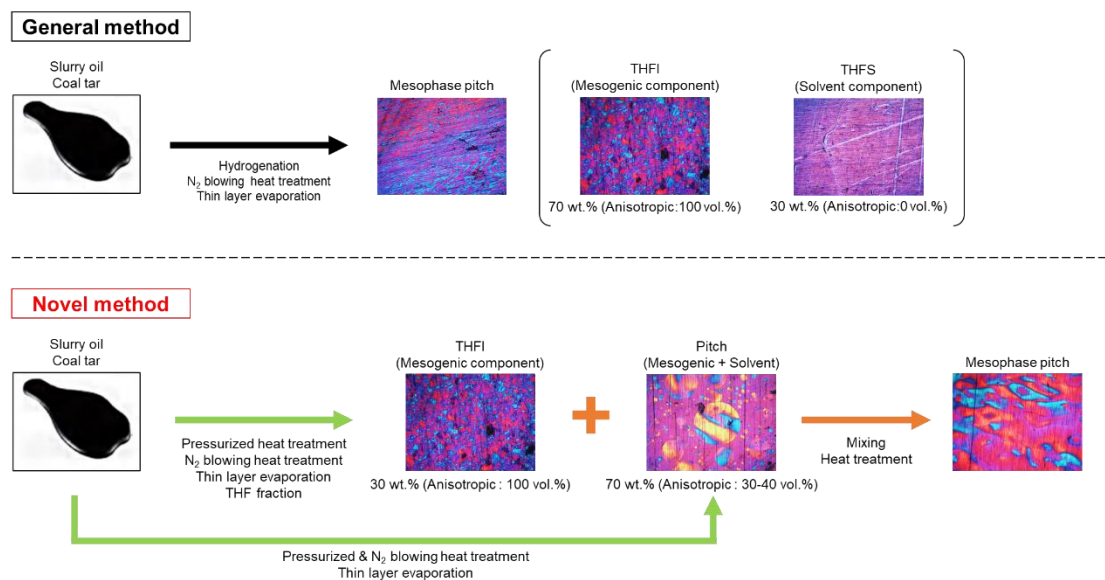


Figure 5-1. 従来のメソフェーズピッチ調製法と本研究における新規の調製法の概略

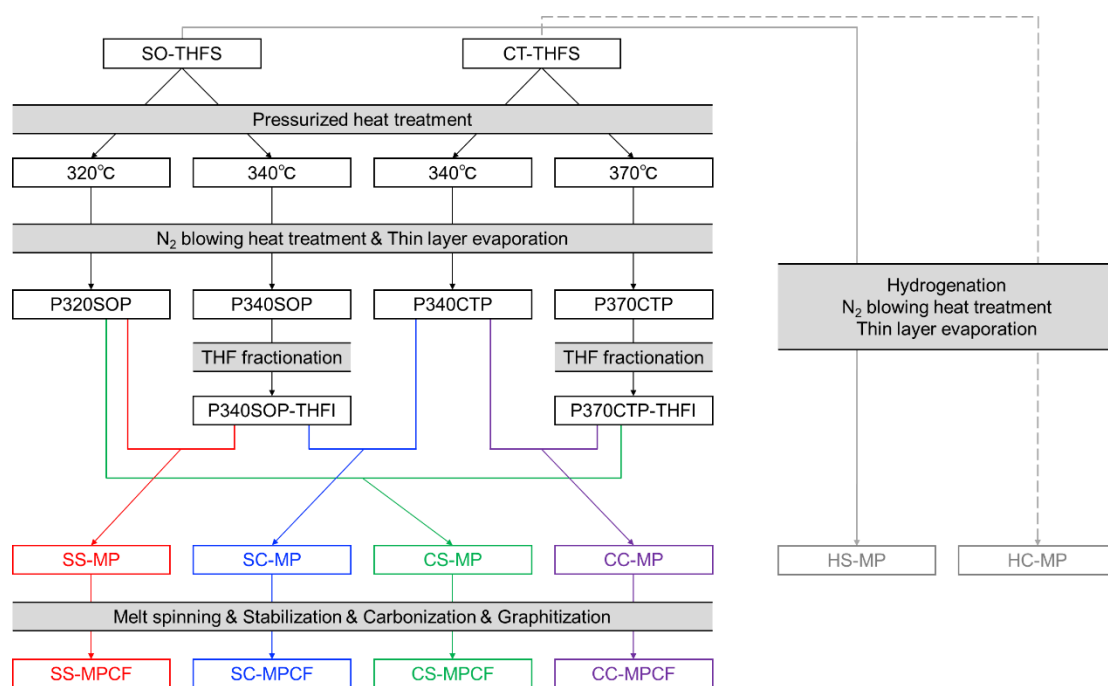


Figure 5-2. 本研究における実験フローチャートおよび加熱混合ピッチの組み合わせ

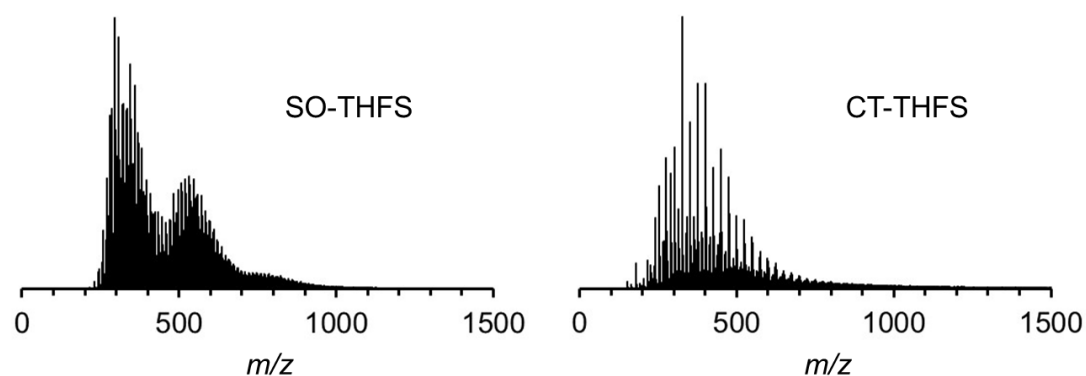


Figure 5-3. 原料として用いたSO-THFS、CT-THFSの分子量分布

Table 5-1. 原料として用いたSO-THFS、CT-THFSの諸物性

	Elemental analysis					TOF Mass	Liquid ¹³ C NMR
	C	H	N	O _{diff} * ¹	H/C	AMWs* ²	f _a * ³
	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[-]	[amu]	[-]
SO-THFS	90.4	8.19	0.24	1.15	1.09	506	0.64
CT-THFS	92.6	5.96	0.84	0.62	0.77	616	0.86

*1 O_{diff} = 100 - (H+C+N)

*2 平均分子量 (Average molecular wights : AMWs)

*3 芳香族度 (Carbon aromaticity : f_a)

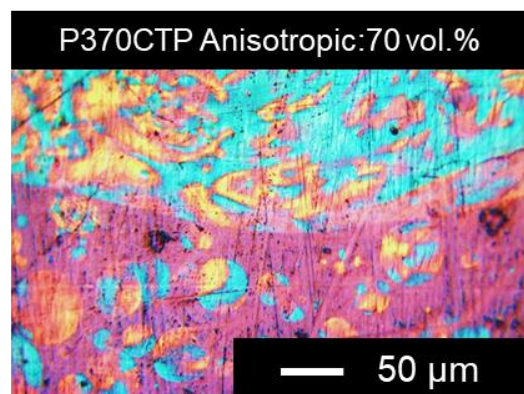
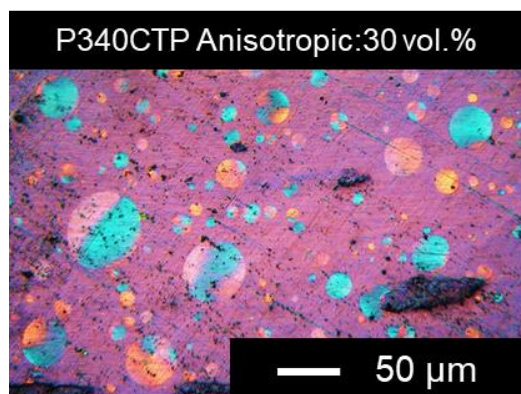
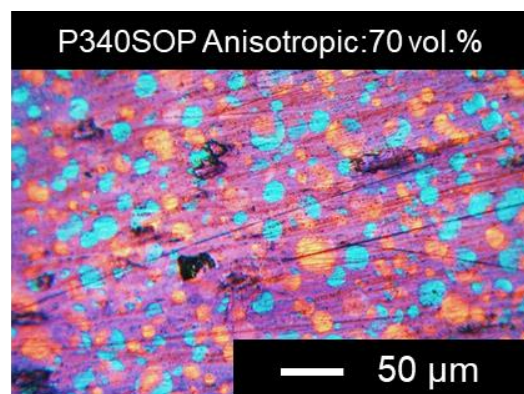
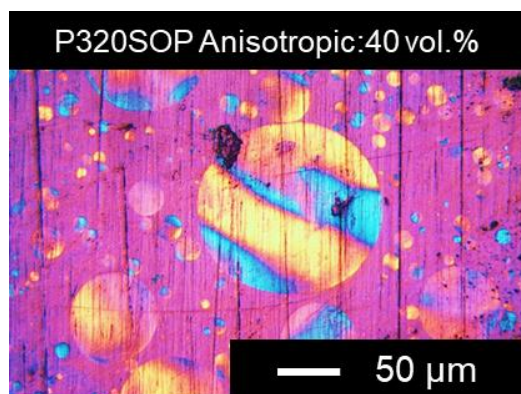


Figure 5-4. 水素化処理を経ずにSO-THFS、CT-THFSから調製したピッチの偏光顕微鏡像

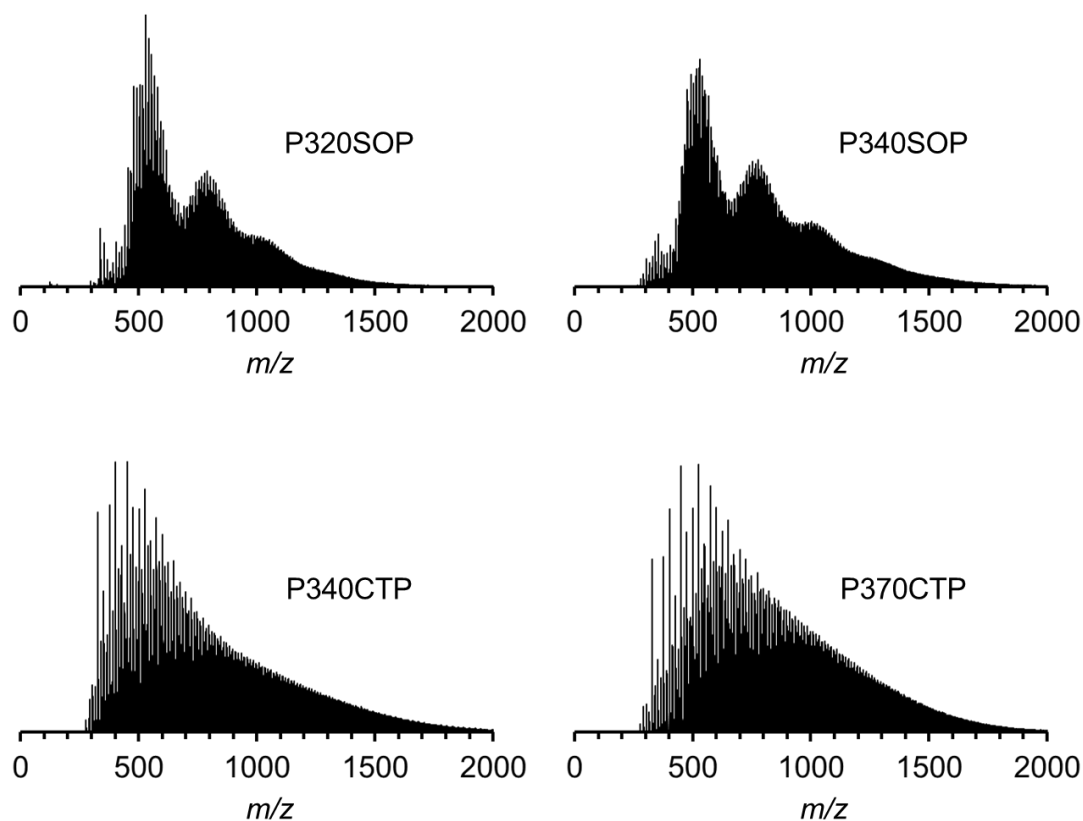


Figure 5-5. 水素化処理を経ずにSO-THFS、CT-THFSから調製したピッチの分子量分布

Table 5-2. 水素化処理を経ずにSO-THFS、CT-THFSから調製したピッチの諸物性

	Yield _P * ¹	Elemental analysis					TOF Mass	Liquid ¹³ C NMR
		C	H	N	O _{diff} * ²	H/C	AMWs* ³	f _a * ⁴
	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[-]	[amu]	[-]
P320SOP	36.0	93.3	5.00	0.16	1.53	0.64	881	0.91
P340SOP	37.4	94.5	4.30	0.23	0.97	0.55	893	0.95
P340CTP	50.2	94.4	3.89	0.96	0.78	0.50	971	0.98
P370CTP	52.9	94.4	3.62	1.03	0.98	0.46	1029	0.99

*1 原料（SO-THFS、CT-THFS）に対するピッチ収率

*2 O_{diff} = 100 - (H + C + N)

*3 平均分子量（Average molecular weights : AMWs）

*4 芳香族度（Carbon aromaticity : f_a）

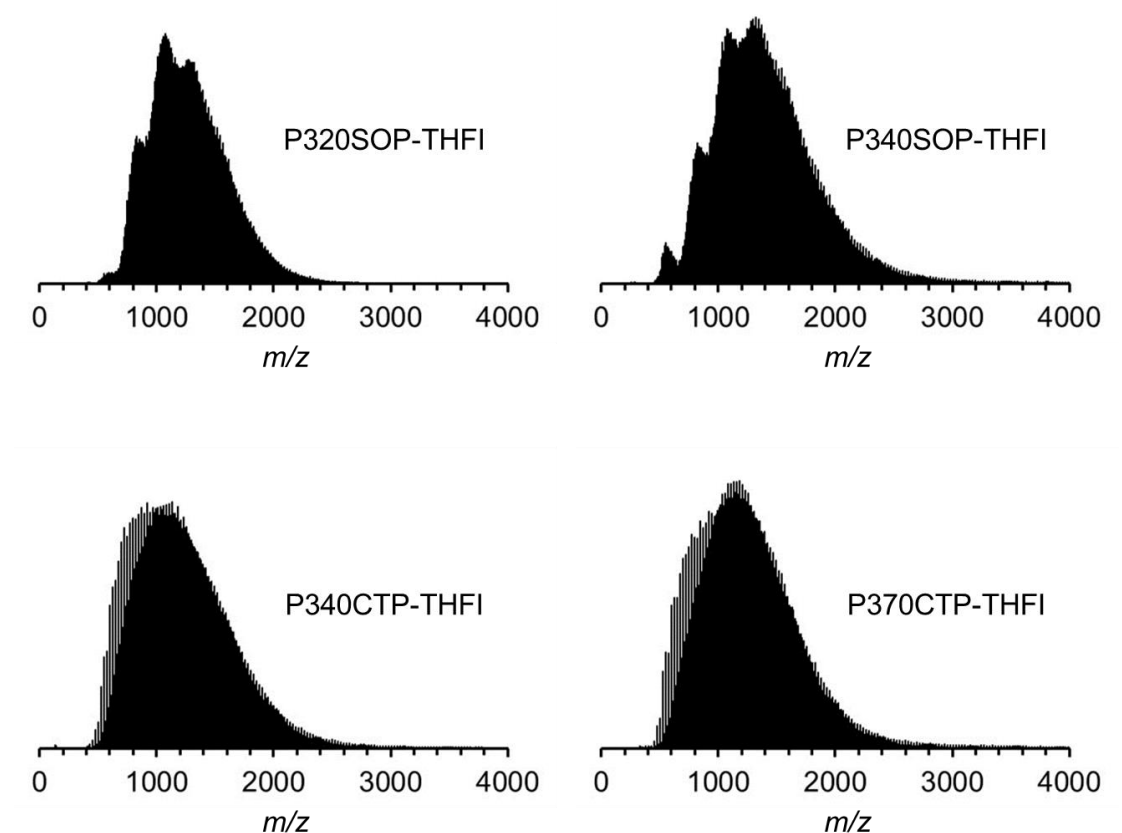


Figure 5-6. 水素化処理を経ずにSO-THFS、CT-THFSから調製したメソゲン成分の分子量分布

Table 5-3. 水素化処理を経ずにSO-THFS、CT-THFSから調製したメソゲン成分の諸物性

	Yield _{THFI} * ¹	Elemental analysis					TOF Mass	Liquid ¹³ C NMR
		C	H	N	O _{diff} * ²	H/C	AMW _s * ³	f _a * ⁴
	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[-]	[amu]	[-]
P320SOP-THFI	12.7	94.1	4.27	0.08	1.58	0.55	1357	0.95
P340SOP-THFI	18.4	93.8	4.22	0.13	1.88	0.54	1521	0.96
P340CTP-THFI	23.5	93.2	3.63	0.91	2.24	0.47	1373	0.99
P370CTP-THFI	32.7	93.4	3.59	1.01	2.02	0.46	1406	0.99

*1 原料（SO-THFS、CT-THFS）に対するメソゲン成分収率

*2 O_{diff} = 100 - (H+C+N)

*3 平均分子量（Average molecular wights : AMW_s）

*4 芳香族度（Carbon aromaticity : f_a）

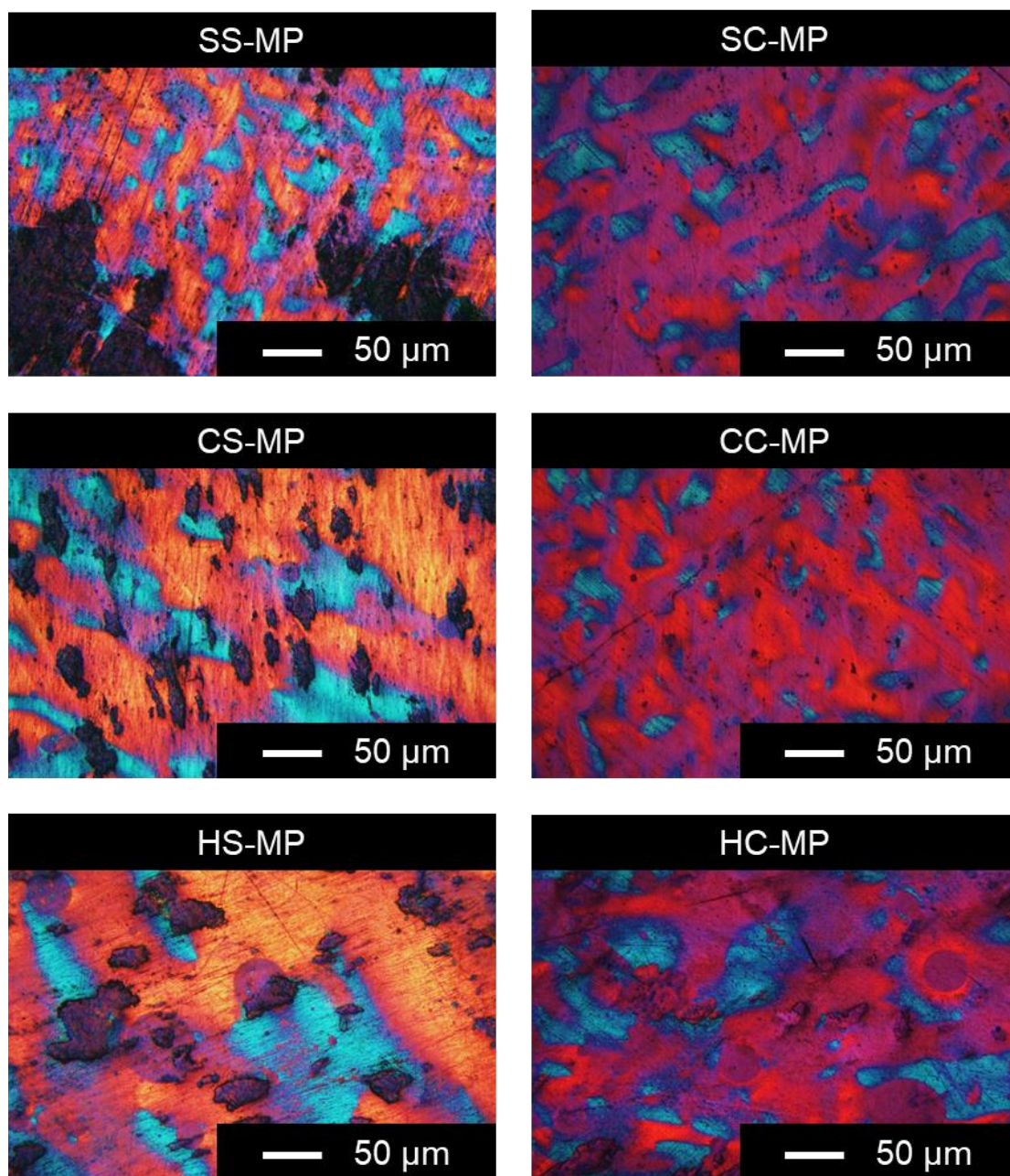


Figure 5-7. 水素化を経ず調製した加熱混合ピッチと水素化により調製したメソフェーズピッチの偏光顕微鏡像

Table 5-4. 水素化処理を経ずに調製した加熱混合ピッチと水素化処理により調製したメソフェーズピッチの収率と軟化点

	SS-MP	SC-MP	CS-MP	CC-MP	HS-MP	HC-MP
Yield_{Mix}^{*1} [wt.%]	98.3	97.9	99.1	98.1	-	-
Yield_{MP}^{*2} [wt.%]	30.2	39.8	34.7	44.1	13.1	21.4
Softening point [°C]	276	284	281	290	245	258

*1 Yield_{Mix} : 加熱混合処理時の収率

*2 Yield_{MP} = (Yield_{THFI} × 0.3 + Yield_P × 0.7) × Yield_{Mix}

Table 5-5. 加熱混合ピッチの紡糸性と得られたピッチ繊維の平均繊維径

Winding speed	Number of breakages			Average diameter		
	[No. /3 min]			[μm]		
	400 rpm	600 rpm	800 rpm	400 rpm	600 rpm	800 rpm
SS-MP	2	3	5	15.0 ± 0.7	13.6 ± 0.6	12.3 ± 0.5
SC-MP	7	16	-	17.9 ± 1.0	15.2 ± 1.1	-
CS-MP	13	-	-	15.2 ± 1.0	-	-
CC-MP	20	-	-	18.5 ± 1.3	-	-

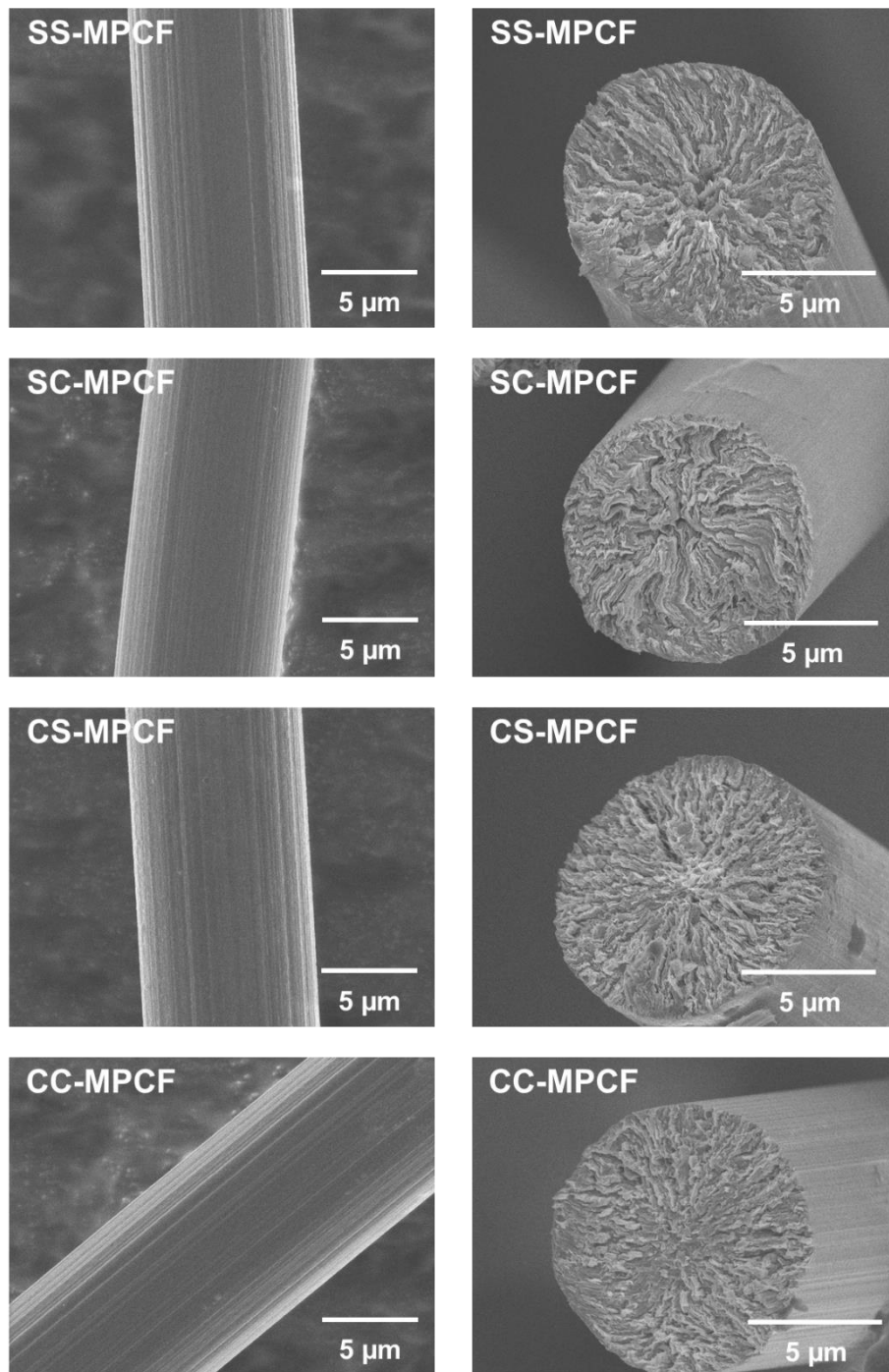


Figure 5-8. 加熱混合ピッチより調製した黒鉛化繊維の表面構造と断面構造の様子

Table 5-6. 各加熱混合ピッチより調製した黒鉛化繊維の各過程の収率と機械的特性

	Winding speed	Yield _(S) *1	Yield _(C) *1	Yield _(G) *1	Average diameter*2	TS*3	ER*4	YM*5
	[rpm]	[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]	[μm]	[GPa]	[%]	[GPa]
SS-MP	400	112.7	86.2	85.2	11.3 ± 0.7	1.8 ± 0.5	0.8 ± 0.2	250 ± 30
	600	112.3	86.0	84.3	10.2 ± 0.6	2.2 ± 0.4	0.6 ± 0.2	380 ± 60
	800	111.3	85.5	84.3	9.3 ± 0.5	2.4 ± 0.4	0.6 ± 0.2	410 ± 70
SC-MP	400	104.6	86.7	85.6	13.7 ± 0.9	2.2 ± 0.7	0.6 ± 0.1	370 ± 80
	600	105.1	87.2	86.0	12.4 ± 1.0	2.3 ± 0.7	0.5 ± 0.1	400 ± 90
CS-MP	400	106.7	87.0	87.0	12.3 ± 1.0	2.6 ± 0.8	0.5 ± 0.1	510 ± 100
CC-MP	400	102.8	87.4	86.4	14.3 ± 1.2	2.5 ± 0.7	0.5 ± 0.1	500 ± 100

*1 Yield_(S)、Yield_(C)、Yield_(G)はそれぞれ不融化、炭素化、黒鉛化の際の収率を表す

*2 黒鉛化繊維の平均的な直径

*3 引張強度 (tensile strength : TS)

*4 伸び率 (Elongation ratio : ER)

*5 ヤング率 (Young's modulus : YM)

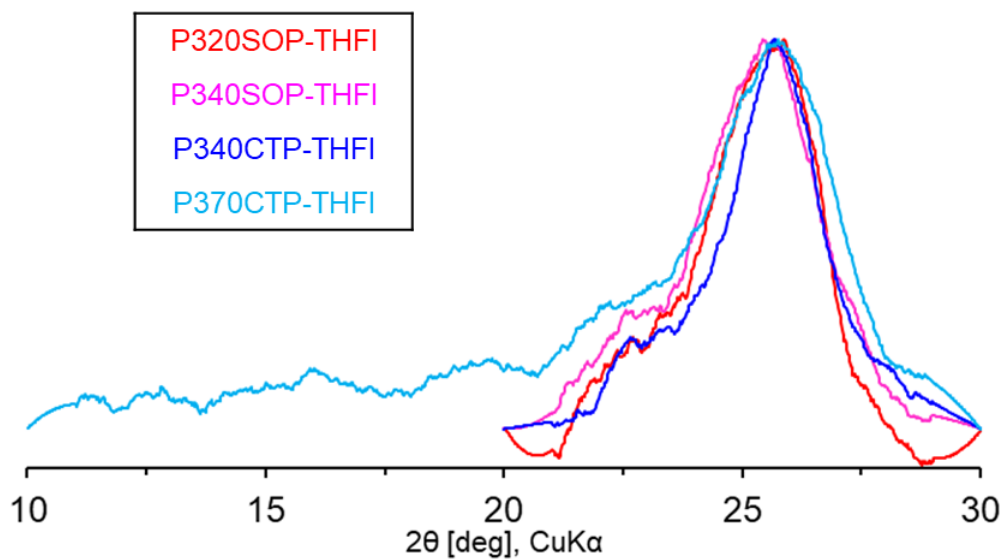


Figure 5-9. 各メソゲン成分のXRDスペクトル

Table 5-7. 各メソゲン成分の d_{002} 、 L_c (002)、分子積層枚数

	d_{002}	L_c (002)	Number of stacked sheet
	[nm]	[nm]	[-]
P320SOP-THFI	0.352	2.09	6.94
P340SOP-THFI	0.352	2.24	7.38
P340CTP-THFI	0.348	2.45	8.06
P370CTP-THFI	0.348	2.46	8.08

第 6 章 総括

高性能炭素繊維は、軽量で高強度という特性から航空宇宙・スポーツ分野などへの応用は活発的だが、高価格ゆえに自動車・建築分野など一般向け製品への適用は限定的である。これまで、本研究グループは炭素繊維の用途拡大のためメソフェーズピッチ系炭素繊維に注目し、その製造コストの低減を目的に研究してきた。メソフェーズピッチ系炭素繊維の製造コストが高くなる原因の1つとして、前駆体であるメソフェーズピッチの低い製造収率が挙げられる。そこで、本研究ではメソフェーズピッチのリオトロピック液晶特性に基づいて、別々の処理によって調製したメソゲン成分と溶媒成分を加熱混合することで、高収率なメソフェーズピッチの調製を試みた。この第 6 章では、第 2 章から第 5 章までの研究で得た知見をまとめた。

第 2 章 さまざまなメソフェーズピッチのリオトロピック液晶特性の評価

第 2 章では、メソフェーズピッチのリオトロピック液晶特性が一部のメソフェーズピッチに特異な性質であるかを調べるため、さまざまな原料や製造方法により得られたメソフェーズピッチを用意し、それらのリオトロピック液晶特性の有無を確認した。その結果、用意したすべてのメソフェーズピッチでリオトロピック液晶特性が確認でき、原料や製造方法に関係なくメソフェーズピッチはリオトロピック液晶特性を有していると結論付けた。

第 3 章 メソゲン成分の違いによるメソフェーズピッチへの影響

第 2 章の結果より、リオトロピック液晶特性はメソフェーズピッチの種類に影響されないことがわかったものの、TC 値はメソフェーズピッチによって異なった。そして、これはメソフェーズピッチ中のメソゲン成分や溶媒成分の物性の違いによるものと推察した。そこで第 3 章ではメソゲン成分の種類によって、第 4 章では溶媒成分の種類によって得られるメソフェーズピッチへの影響を調査した。

第 3 章では溶媒成分を AR-THFS に統一し、さまざまなメソゲン成分と加熱混合した。その結果より、メソゲン成分の種類ごとにメソフェーズピッチの TC 値や軟化点が異なり、メソゲン成分の違いはメソフェーズピッチの物性に影響を及ぼすことが確認できた。

第 4 章 溶媒成分の違いによるメソフェーズピッチへの影響

第 4 章では、メソゲン成分を AR-THFI に統一し、さまざまな溶媒成分と加熱混合することで、メソフェーズピッチの物性に影響が現われるかを調査した。また、この章の研究では、別個に調製した等方性ピッチが溶媒成分として機能するかどうかを評価するため、スラリ

ーオイルやコールタールピッチを原料として異なる物性を持つ等方性ピッチを調製した。その結果、溶媒成分の種類ごとにメソフェーズピッチの物性が異なり、メソフェーズピッチの物性は溶媒成分によっても左右されることがわかった。メソゲン成分とは別に調製した等方性ピッチを溶媒成分として混合したところ、得られたメソフェーズピッチにはリोटロピック液晶特性が確認でき、等方性ピッチの種類や混合比率によっては 100 vol.%の異方性組織を持つメソフェーズピッチが得られた。これは、別途調製した等方性ピッチが、メソフェーズピッチの溶媒成分として使用できることを意味している。また、AR-THFS のようにナフテン環を豊富に持つピッチが溶媒成分としての性能が高い可能性が示唆された。

このように第 3 章および第 4 章の研究結果から、メソゲン成分や溶媒成分はメソフェーズピッチの物性を決定する重要なファクターであることが確認できた。

第 5 章 リोटロピック液晶特性に基づく加熱混合法によるメソフェーズピッチの高収率調製

第 5 章では、メソフェーズピッチのリोटロピック液晶特性に基づいて、高収率なメソフェーズピッチの調製を試みた。スラリーオイルやコールタールを原料として、低収率化の原因である水素化処理を経ない方法により、メソゲン成分や溶媒成分をそれぞれ調製した。水素化処理を経ない方法により調製した 100 vol.%の異方性を持つメソフェーズピッチは、水素化処理によって調製したメソフェーズピッチより高収率で調製することに成功した。また、これらのメソフェーズピッチを前駆体として炭素繊維（黒鉛化繊維）を調製した。原料別に比べると、SO 由来のメソゲン成分を含むメソフェーズピッチは、CT 由来のメソゲン成分を含むメソフェーズピッチよりも優れた紡糸性を示した。さらに、それぞれの黒鉛化繊維の機械的特性を比較したところ、CT 由来のメソゲン成分を含んだメソフェーズピッチから調製した黒鉛化繊維のほうがより優れた機械的特性を示した。

本研究によって、メソフェーズピッチが一般的にリोटロピック液晶特性を有することが明らかになった。また、メソゲン成分や溶媒成分がメソフェーズピッチに与える影響を調査する中で、理想的な両成分の分子構造についての知見を得た。しかし、メソゲン成分および溶媒成分にも未だ不明な部分が多く、高性能炭素繊維のための理想的なメソフェーズピッチの分子構造を明らかにするには更なる研究が必須である。例えば、本研究の結果より、溶媒成分には AR-THFS のようにナフテン環構造や脂肪族側鎖が豊富なほうが異方性発現に適していると推測した。これを明確にするため、同原料からナフテン環の含有量が異なる溶媒成分を調製しメソゲン成分と加熱混合することで、そのピッチの異方性発現量の違いを比較する予定である。また、本研究で行ったリोटロピック液晶特性に基づく調製方法により得られたメソフェーズピッチは、その紡糸性などに課題を残すことになった。このような結果から、今後の研究では「高収率」および「高紡糸性」を両立できるメソゲン成分、溶媒成分の調製条件を模索していく必要がある。しかし、本博士論文の主目的としたメソフェーズ

ピッチの高収率化を同手法により達成したのは事実であり、本研究において得られた数々の知見はメソフェーズピッチの製造コストを低下のための一端を担い、メソフェーズピッチ系の炭素繊維の用途拡大のための礎になると考えている。

本論文の要約

高性能炭素繊維は、軽量で高強度という特性から航空宇宙・スポーツ分野などへの応用は活発だが、高価格ゆえに自動車・建築分野など一般向け製品への適用は限定的である。本研究グループは炭素繊維の用途拡大のためメソフェーズピッチ系炭素繊維に注目し、その製造コストの低減に向けて継続的に研究している。メソフェーズピッチ系炭素繊維の製造コストが高くなる原因の1つとして、前駆体であるメソフェーズピッチの低い製造収率が挙げられる。そこで本博士論文では、炭素繊維紡糸用メソフェーズピッチの高収率調製法の開発を目的とした。

メソフェーズピッチとは光学的に異方性を示すピッチであり、この異方性の発現はピッチ中の平板状分子の積層に由来するものだと考えられている。近年、本研究グループはメソフェーズピッチの1種であるARピッチは、分子積層を形成している「メソゲン成分」と高温熔融状態でメソゲン成分の自由挙動を許容する「溶媒成分」で構成されている「リオトロピック液晶」と見なすことができることを示した。もしメソフェーズピッチ全般がリオトロピック液晶であるならば、メソフェーズピッチの調製方法には改善の余地があり、メソフェーズピッチの収率を大きく向上できる可能性がある。例えば、現行のメソフェーズピッチ製造ではメソゲン成分と溶媒成分の双方を含む原料を同時に処理するため、工程の1つである水素化処理ではメソゲン成分も低分子化されてしまい、過剰な量の溶媒成分が生成する。この過剰な溶媒成分は後続の熱処理において除去されるため、メソフェーズピッチの収率は非常に低いものとなる。これに対し、リオトロピック液晶であるという認識に基づけば、それぞれの成分に対して別々に適切な処理を調製した後にそれらを混ぜ合わせることでメソフェーズピッチを得うる。つまり、片方の成分には必要だが、もう片方の成分には不要もしくは悪影響を及ぼす処理を避けることができ、メソフェーズピッチ製造の自由度が向上するのみならず高収率化が期待できると考えた。

以下に本論文における各章の内容を示す。

第1章では、メソフェーズピッチの用途や従来の製造方法、液晶的特性に関する先行研究について述べた。

第2章では、「メソフェーズピッチはリオトロピック液晶特性を示す」ということの一般性について検討した。さまざまな原料や製造方法により得られたメソフェーズピッチを用意し、それらのリオトロピック液晶特性の有無を確認した。その結果、用意したすべてのメソフェーズピッチがリオトロピック液晶特性を示すことが確認でき、原料や製造方法に関係なくメソフェーズピッチはリオトロピック液晶特性を有していると結論付けた。また、リオトロピック液晶特性はメソフェーズピッチの種類に影響されないものの、TC値（メソフェーズピッチが100 vol.%異方性を示すために必要なメソゲン成分の最少量）はメソフェーズピッチによって異なった。そして、これはメソフェーズピッチ中のメソゲン成分や溶媒成分

の物性の違いによるものと推察した。

第 2 章での考察の結果を基に、続く第 3 章ではメソゲン成分の種類によって、第 4 章では溶媒成分の種類によって、それぞれ得られるメソフェーズピッチへの影響を調査した。

第 3 章では、溶媒成分を AR ピッチ由来成分 (AR-THFS) に統一し、さまざまなメソゲン成分と加熱混合した。その結果より、メソゲン成分の種類ごとにメソフェーズピッチの TC 値や軟化点が異なり、メソゲン成分の違いはメソフェーズピッチの物性に影響を及ぼすことを見出した。

続く第 4 章では、AR ピッチ由来のメソゲン成分に対して、さまざまなメソフェーズピッチ由来の溶媒成分を加熱混合することで、メソフェーズピッチの物性に影響が現われるかを調査した。さらに、別途調製した等方性ピッチが溶媒成分として機能するかどうかを評価するため、スラリーオイルやコールタールピッチを原料として異なる物性を持つ等方性ピッチを調製した。その結果、溶媒成分の種類によってメソフェーズピッチの物性が異なり、メソフェーズピッチの物性は溶媒成分によっても左右されることがわかった。また、メソゲン成分混合割合の増加とともに得られたメソフェーズピッチの異方性組織の含有量が増加し、リोटロピック液晶特性が確認できた。これは、別途調製した等方性ピッチが、メソフェーズピッチの溶媒成分として機能していることを意味している。このように第 3 章および第 4 章の研究結果から、メソゲン成分や溶媒成分はいずれもメソフェーズピッチの物性を決定する重要なファクターであることが確認できた。

第 5 章では、メソフェーズピッチのリोटロピック液晶特性に基づいて、別々に調製したメソゲン成分と溶媒成分を用いたメソフェーズピッチの高収率調製を試みた。スラリーオイルやコールタールを原料として、低収率化の原因である水素化処理の代わりに加圧熱処理および窒素吹き熱処理を施すことで、メソゲン成分や溶媒成分をそれぞれ調製した。これらの 2 成分を加熱混合することで、100 vol.% の異方性を持つメソフェーズピッチを水素化処理なしで高収率で調製することに成功した。

第 6 章では、本研究により得られた主な研究成果について総括した。

謝辞

本論文は筆者が九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻博士課程後期課程に在学中の研究成果をまとめたものである。同専攻教授である尹 聖昊先生には指導教官として本研究の実施の機会を与えていただき、またその遂行にあたって終始適切な助言と懇切丁寧な指導をしていただいたことに深謝の意を表する。また、永長 久寛教授、宮脇 仁准教授には副査として助言をいただくとともに本論文の細部にわたりご指導をいただいたことに深謝の意を表する。同専攻の中林 康治助教にも本研究において、さまざまな助言をしていただいた。

また本研究において、さまざまな助言や質問、刺激を与えていただいた非常勤講師の下原 孝章氏、事務員の中野 美穂氏、先導物質化学研究所物質機能評価センターの出田 圭子氏、学術研究員である島ノ江 明生博士、Yi Hyeonseok 博士、博士課程の He Da 氏、Choi Ju-Eun 氏、修士課程の古志 康滉氏、徳丸 貴哉氏、都丸 大晟氏、西 将太氏、Gao Ailing 氏、Li Minghao 氏、Peng Yuanshuo 氏、荒木 玲音氏、三味 幸太郎氏、野上 久哉氏、森永 健太氏、Jiang Xunjian 氏、Wang Zhangxiao 氏、学士課程の坂本 喬志朗氏に感謝の意を表する。

令和 5 年 3 月

真塩 昂志