

[Regular Paper]

Preparation of Mesophase Pitch and High Performance Carbon Fiber from Decant Oil

Osamu KATO^{†1)}, Seiichi UEMURA^{†2)}, Yoza KORAI^{†2)*}, and Isao MOCHIDA^{†2)}^{†1)} Central Technical Research Lab., Nippon Oil Corp., Chidori-cho, Naka-ku, Yokohama 231-0815, JAPAN^{†2)} Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816-8580, JAPAN

(Received May 26, 2003)

The most efficient process and conditions for the preparation of mesophase pitch and carbon fiber from decant oil were examined. Mesophase pitch yield was extremely low (4.6%) when prepared directly by one step. A preparation method combining heat-treatment under pressure and heating under nitrogen flow improved the mesophase pitch yield to 19.0%. The optimum raw material was aromatic rich decant oil with a density of 1.05 g/cm³ or more. The pressurizing heat-treatment temperature of the first step was optimum at about 400°C based on reaction time and solid carbonaceous formation. Carbon fiber thinner than 10 μm could be spun from mesophase pitch with lower content of quinoline-insoluble material. Carbon fiber spun from mesophase pitch with higher quinoline-insoluble content showed higher Young's modulus and tensile strength. Stabilization in air with 2% NO₂ improved the tensile strength.

Keywords

Decant oil, Mesophase pitch, Stabilization, Preparation condition, Carbon fiber

1. 緒 言

ピッチ系炭素繊維は原理的には低価格・高生産性であり、かつポリアクリロニトリル (PAN) 系炭素繊維に比べて高弾性率を発現し易いが、引張強度は PAN 系炭素繊維に比べて劣っており、大量の需要を開拓できない大きな原因の一つとなっている¹⁾。したがって、引張強度の改良がピッチ系炭素繊維の最大の課題の一つである。

メソフェーズピッチが高性能炭素繊維の原料であるための条件としては、メソフェーズの割合が高いことが望まれる。また、溶融紡糸の段階で原料ピッチが高温に保持されるため、熱的に安定であることが不可欠である。さらに、数ミクロンの糸を安定に紡糸でき、炭素繊維になったとき高い強度を示すためには、不純物が極めて少なく、均質な溶融相を形成することも重要である。

メソフェーズピッチの溶融紡糸における熱分解を抑えるためにはメソフェーズピッチの軟化点を下げることが必要である。そのために原料ピッチを水素化する方法が採られている²⁾が、高価なピッチとなる。メソフェーズピッチの紡糸安定性を高めるために、ピッチ中の異物を遠心分離およびろ過により除去する方法がとられている³⁾。

デカントオイル (DO) を原料として調製したメソフェーズピッチは高性能炭素繊維のプレカーサーとして非常に魅力的な性能を有している⁴⁾。

ピッチ系炭素繊維は、最初に熔融状態にしたメソフェーズピッチをノズルから押し出し、10数 μm のピッチ繊維を得る。その後、熱可塑性であるこのピッチ繊維を気相酸化によって酸素を導入することで熱に不融の繊維とする。さらに、窒素中で炭化、黒鉛化処理によって調製される。メソフェーズピッチは紡糸ノズルおよびノズルを出た後の延伸域で受けるずり変形により、ずり変形方向に多環芳香族平面分子が配列する。溶融紡糸の段階で多環芳香族平面分子が繊維軸方向に高度に配向することにより、ピッチ系炭素繊維の弾性率が高度に発現し易くなる⁵⁾。

これまで、DO から調製したピッチを用いて、メソフェーズピッチの調製過程の検討、および不融性の検討や炭素繊維断面構造の検討の研究が多くみられる⁶⁾。

しかし、DO からメソフェーズピッチの生産性、メソフェーズピッチの紡糸性、不融化性および炭素繊維物性に言及した研究は少ない。

DO を熱処理してメソフェーズピッチを調製する場合、ピッチ収率が極めて低く、ピッチの製造コスト面で大きな問題となっていた。この問題を解決するために、加熱処理法と反応蒸留法の二段プロセスを組み合わせることにより、収率面の解決を試みた。

さらに、二段熱処理法により得られたメソフェーズピッチを溶融紡糸して、メソフェーズピッチの性状が紡糸性、不融化性および炭素繊維強度に及ぼす影響について検討した。

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: korai@cm.kyushu-u.ac.jp

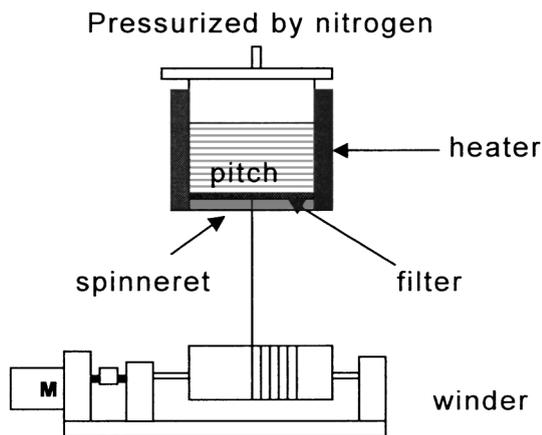


Fig. 1 Spinning Apparatus

Table 1 Composition of Decant Oils

| | Density [g/cm ³] | Saturates [%] | Aromatics [%] | Resin [%] |
|-----|---------------------------------|------------------|------------------|--------------|
| DO1 | 0.9512 | 42.7 | 53.1 | 4.2 |
| DO2 | 0.9788 | 34.1 | 62.2 | 3.7 |
| DO3 | 1.0051 | 29.8 | 65.0 | 5.2 |
| DO4 | 1.0510 | 18.6 | 80.3 | 0.9 |
| DO5 | 1.0578 | 14.7 | 82.1 | 1.8 |
| DO6 | 1.0985 | 15.5 | 83.5 | 1.0 |

2. 実験

2.1. DOの分析

ピッチの調製に使用したDOは密度計（浮子式）により密度測定し、アルミナカラムクロマト分析により、DO中の飽和分、芳香族分およびレジン分量を測定した⁷⁾。

2.2. メソフェーズピッチの調製

80℃、10,000 rpmで遠心分離して異物を除いたDOを1 lの反応器内に500 g入れ、400~450℃で1 MPaの条件で3時間熱処理した後、250℃、1 mmHgで減圧蒸留し、DOの等方性ピッチを得た。引き続きこの等方性ピッチ30 gに対し窒素ガスを600 ml/min吹き込みながら、380~400℃で加熱し、メソフェーズピッチを調製した⁴⁾。得られたメソフェーズピッチのメソフェーズ割合は、ピッチを樹脂に埋め込み、表面を研磨した後、偏向顕微鏡で写真撮影し、メソフェーズの面積から求めた。

2.3. 紡糸および不融化・炭化

Fig. 1に示した単孔紡糸器で直径0.2 mm、 $L/D=1$ のノズルを用い、紡糸粘度30~100 Pa·sの範囲で紡糸性を評価した。得られたピッチ繊維を二酸化窒素2%と空気の混合ガスあるいは空気のみ1 l/minの雰囲気下、2℃/minで240℃まで昇温し、60分間処理した後、窒素中700℃で炭化処理し、さらに2500℃で熱処理して炭素繊維を得た。

2.4. 炭素繊維の引張物性

得られた炭素繊維の引張強度および弾性率はJIS R 7601に準

Table 2 Properties of Heat-treated Decant Oil 4 at the First Step

| Heat-treatment temperature and time [°C-h] | Solid products on wall [%] | Pitch yield [%] | SP [°C] | BI [%] |
|--|----------------------------|-----------------|---------|--------|
| 400-3 | 0 | 52.9 | 40 | 1.9 |
| 430-3 | 0.7 | 46.3 | 51 | 12.6 |
| 450-3 | 16.2 | 36.0 | 92 | 14.9 |

SP: softening point, BI: benzene insoluble.

Initial pressure: 1 MPa.

Table 3 Properties of Mesophase Pitches Prepared at the Second Step

| Pitch | Reaction time [h] | Yield [%] | SP [°C] | QI [%] | Mesophase content [%] |
|-------|-------------------|-----------|---------|--------|-----------------------|
| DO4 | 2 | 4.6 | 255 | — | 75 |
| 400-3 | 7 | 11.3 | 268 | 26.0 | 70 |
| | 10 | 10.6 | 295 | 32.4 | 95 |
| | 13 | 10.2 | 308 | 33.0 | 100 |
| 430-3 | 6 | 16.8 | 280 | 21.8 | 70 |
| | 12 | 15.4 | 315 | 38.8 | 100 |
| 450-3 | 2 | 20.3 | 282 | 13.2 | 50 |
| | 4 | 19.4 | 303 | 21.1 | 85 |
| | 6 | 19.0 | 318 | 29.1 | 100 |

Reaction conditions; temperature: 400℃, nitrogen flow: 600 ml/min.

QI: quinoline-insoluble material.

拠して測定した。

3. 結果

3.1. DOの組成

使用したDOの性状をTable 1に示した。DOの密度が高くなるほど、飽和分は減少し、芳香族分は多くなる傾向が認められた。レジンについては密度との相関は認められなかった。

3.2. ピッチの製造

3.2.1. メソフェーズピッチの調製条件

DO4を用いて第一段熱処理を行った結果をTable 2に示した。熱処理温度を上げることにより、軟化点(SP)およびベンゼン不溶分(BI)量が高くなった。450℃の高温では熱処理過程で反応器壁への固体生成物の付着が増大した。一段目の熱処理で得られた等方性ピッチを、さらに二段目の熱処理を施し、メソフェーズピッチを調製した。その結果をTable 3に示した。DO4から直接メソフェーズピッチを調製した場合の収率は4.6%と極めて小さかった。二段目の熱処理により、ピッチ収率は熱処理時間とともにわずかに減少したが、メソフェーズの含有量は大きく増大した。

Fig. 2にメソフェーズピッチの軟化点とキノリン不溶分(QI)の関係を示した。同一の軟化点では一段目の熱処理温度が高い方が、QIが少ない傾向にあった。軟化点とメソフェーズ含有量の関係をFig. 3に示した。ピッチの軟化点が高いと、高温での紡糸となり、紡糸時に熱変質やピッチの分解が起こり、紡

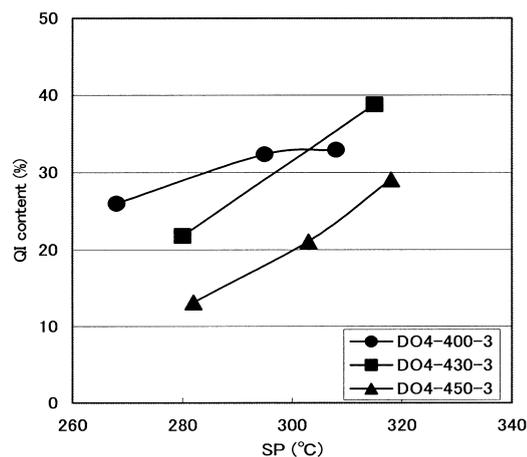


Fig. 2 Correlation between Spinning Temperature and Quinoline-insoluble Content

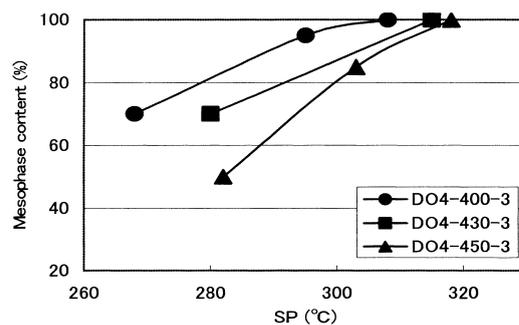


Fig. 3 Correlation between Spinning Temperature and Mesophase Content

Table 4 Properties of Various Heat-treated Decant Oils at the First Step

| DO | Density [g/cm ³] | Yield [%] | SP [°C] | BI [%] |
|-----|------------------------------|-----------|---------|--------|
| DO1 | 0.9512 | 24.8 | 40 | 1.7 |
| DO3 | 1.0051 | 32.0 | 45 | 3.0 |
| DO4 | 1.0510 | 47.7 | 48 | 4.1 |
| DO5 | 1.0578 | 49.1 | 64 | 7.0 |

Reaction conditions; temperature: 410°C, time: 3 h.
Initial pressure: 1 MPa.

Table 5 Properties of Mesophase Pitches Prepared at the Second Step

| Mesophase pitch | Temp. [°C] | Time [h] | Yield [%] | SP [°C] | QI [%] | Mesophase content [%] |
|-----------------|------------|----------|-----------|---------|--------|-----------------------|
| DO1-400 | 400 | 9 | 7.9 | 278 | 36.6 | 95 |
| DO3-380 | 380 | 18 | — | 271 | 23.2 | 100 |
| DO3-400 | 400 | 8 | 10.3 | 277 | 35.2 | 100 |
| DO4-400 | 400 | 7 | 14.7 | 277 | 26.7 | 100 |
| DO5-400 | 400 | 6.5 | 17.1 | 280 | 25.7 | 100 |

Nitrogen flow: 600 ml/min.

糸性が著しく低下することが予測される。第一段目の熱処理温度が低い方が低軟化点でメソフェーズ含有量が高いピッチが得られることがわかった。

3.2.2. DOの性状の影響

4種類のDOを一段目および二段目の熱処理した結果をTables 4および5に示した。第一段目の熱処理条件は温度410°C（反応温度は反応器内の汚れとピッチ収率を考慮して選んだ）、圧力1 MPa、時間3 hとした。DO密度が高くなると、等方性ピッチ収率および軟化点が高くなり、BIが増加した。これらの等方性ピッチを用いて、二段目の熱処理によりメソフェーズピッチを調製した（高メソフェーズ割合で比較的軟化点が高いところで、熱処理を停止した）。熱処理時間が異なるものの、ピッチ収率はDO密度が高い方が高い値を示す傾向が認められた。ピッチの生産性を考慮すれば、DO密度は高い方が有利であることがわかった。一方、QIはDO密度が高い方が少なく、より均質なメソフェーズピッチが得られていると推察される。

3.3. メソフェーズピッチの紡糸性および炭素繊維の引張物性

3.3.1. メソフェーズピッチの紡糸性

メソフェーズピッチ DO3-400を用いて、単孔紡糸器で紡糸性を調べた。紡糸性は巻き取り速度を変えて、10分間糸切れを起こさず、どこまで細い糸がひけるかで評価した。Fig. 4に押し出し量と糸径の関係を示した。押し出し量の増大によって、糸径を小さくできるが、0.045 ml/minではほぼ一定となることから、紡糸性の評価はピッチ押し出し量0.045 ml/minで行った。ピッチ押し出し量0.045 ml/minでの紡糸粘度と糸径の関係をFig. 5に示した。二段目の熱処理温度380°Cで調製したメソフェーズピッチ DO3-380は400°Cで調製したメソフェーズピッチ DO3-400よりも同一粘度で比較すると、細い糸が紡糸できた。DO3-380はTable 5に示したようにQIが少ないことから、メソフェーズピッチのQIを減らすことは紡糸性の向上という面で有効な手段と考えられる。

3.3.2. メソフェーズピッチ繊維の不融化性

ピッチ繊維の空気中における重量増加挙動をFig. 6に示し

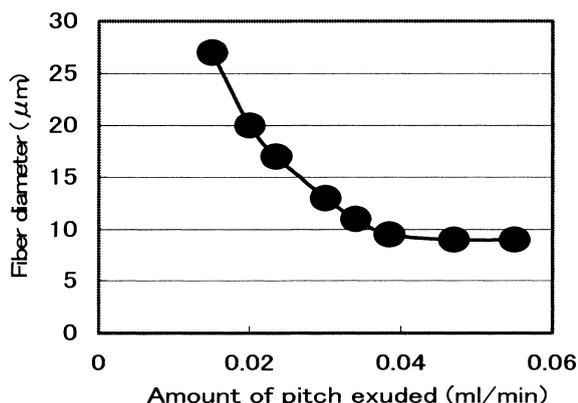
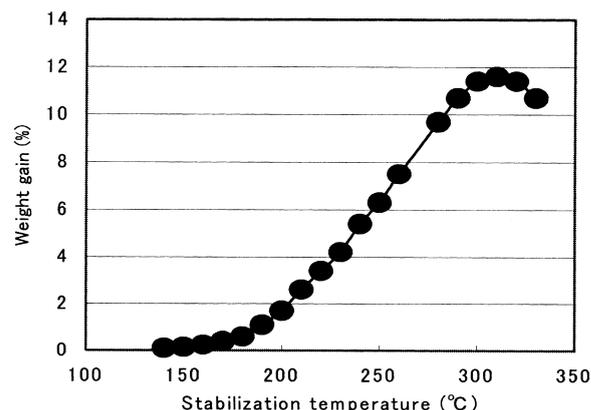


Fig. 4 Correlation between Fiber Diameter and Amount of Pitch Exuded



Heating rate: 2°C/min, in air.

Fig. 6 Weight Gain during Stabilization of Pitch Fiber

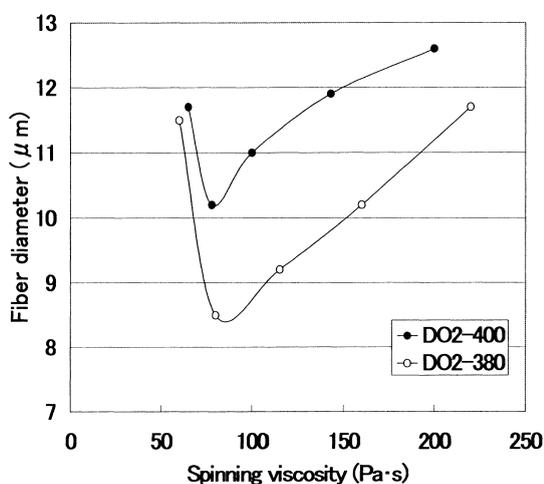
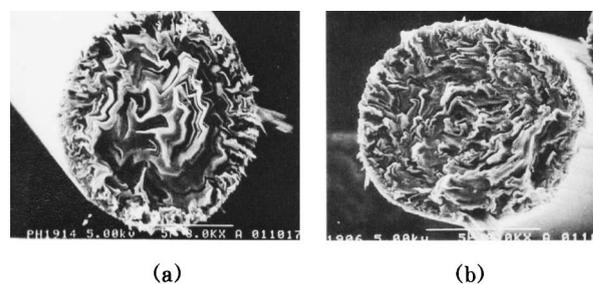


Fig. 5 Correlation between Fiber Diameter and Spinning Viscosity

た。不融温度 200°C 付近から繊維の重量が急激に増加するが⁸⁾, 300°C を越えてからは重量が減少した。260°C および 280°C で不融を停止した試料の 2500°C 熱処理後の SEM (scanning electron microscope) 写真を Fig. 7 に示した。不融温度が 260°C では繊維の中心部が一部溶融しており、繊維中央への不融の進行が不十分であることがわかった。不融温度が 280°C では、繊維中心部まで不融が完了していた。Fig. 8 に、この不融過程での繊維の元素組成の変化を示した。不融温度の上昇に伴い、酸素は増加し、水素と炭素は減少傾向にある。この不融繊維をベンゼンおよびキノリンで抽出した結果を Fig. 9 に示した。不融の進行とともに、ベンゼン可溶分 (BS) は減少し、QI は増加した。不融が完了している 280°C では不融繊維はキノリンに完全に不溶であることから、酸素によるピッチ分子の架橋縮合反応が完結したと考えられる。

二酸化窒素は比較的低温で芳香族化合物と反応することが知られている⁹⁾ ので、空気に二酸化窒素を混合したガスでの不融を試みた。不融時の重量変化を空気中と比較して Fig. 10



Stabilization: (a) 260°C, (b) 280°C.

Fig. 7 Cross Sectional Textures of Carbon Fiber Heat-treated at 2500°C

に示した。二酸化窒素添加により、重量増加は 90°C 付近から始まり、重量減少も 260°C 付近で始まった。空気単独よりもそれぞれ約 40°C 程度温度が低くなった。また、二酸化窒素添加により、不融は 40°C 低い 240°C で完了した。

3.3.3. 生成炭素繊維のフィラメントの物性

ピッチ繊維を不融した後、700°C で炭化および 2500°C で 30 秒熱処理をした炭素繊維のフィラメントの物性を Table 6 に示した。何れも高い弾性率および引張強度を示したが、QI が多いピッチほど弾性率および引張強度は高い傾向を示した。QI が多い方が、炭素層面の配向が進み、弾性率が発現しやすい。また、少ない酸素量で不融が完了することから、繊維表面等での過度の酸化による欠陥の発生が少ないためと考えられる。

二酸化窒素を混合したガスで不融したのから得られた炭素繊維フィラメントの物性を Table 7 に示した。弾性率および引張強度とも空気のみで不融した場合よりも高い値が得られた。

4. 考 察

4.1. DO の二段階熱処理

DO は芳香族分子に富む油種ではあるが、飽和分の存在も無

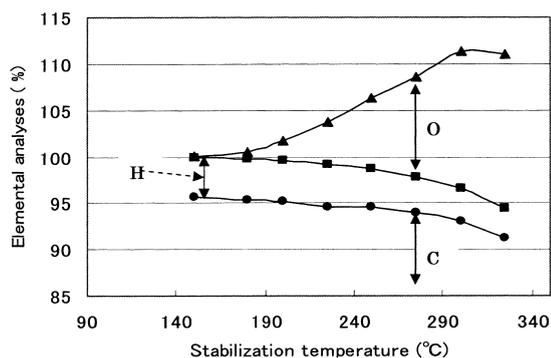
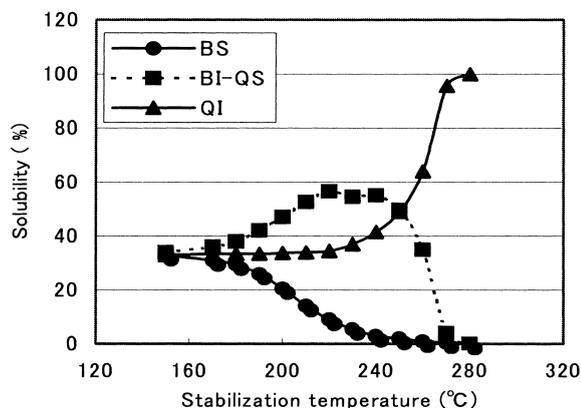


Fig. 8 Elemental Analyses of Fiber during Stabilization



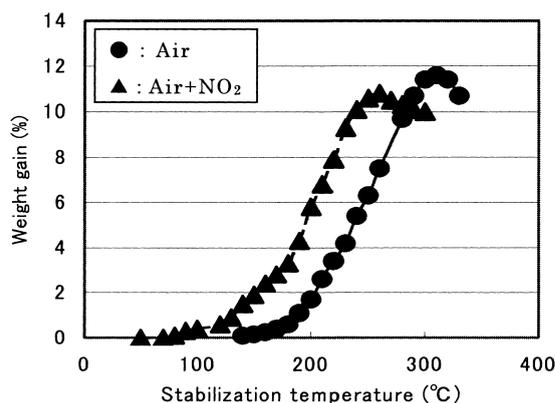
BS: benzene soluble, BI-QS: benzene insoluble-quinoline soluble, QI: quinoline insoluble.

Fig. 9 Solubility Changes of Pitch Fiber during Stabilization

視できない組成分布を持っている。このような有機物を加熱処理した場合、重縮合、環化反応が進行し、比較的大きい芳香族分子が生成することが知られている¹⁰⁾。反応の進行とともに生成した芳香族平面分子は周辺の飽和分に富む分子と相溶しくなくなり、系から析出する。析出した芳香族分子の集合体はメソフェーズ（液晶）を呈するが、引き続き加熱処理によりさらに重縮合環化反応により巨大分子になり、固体へと変化していくことはよく知られている³⁾。

重縮合・環化反応中に系から液晶ピッチが分離することを防ぐために、液晶ピッチを溶解しないような比較的軽質な油分を系外に強制的に排出している。具体的には、真空雰囲気か窒素ガスなど不活性ガスを吹き込む方法、いわゆる反応蒸留の手法を採用している¹¹⁾。このため、液晶ピッチの収率が非常に低く、熱損失が膨大になり、非常にコストの高い製造法になっていた。

液晶ピッチの収率を上げるためには、比較的軽質な油分を系内に閉じ込め、重縮合・環化を行わせることが必要となるが、液晶ピッチを分離させるといった問題が生じるため、流動性の良い液晶ピッチを得ることと液晶ピッチの収率を上げることは相反する課題である。そこで、まず加圧下で、比較的温和な反応



Heating rate: 2°C/min, in air and air+NO₂.

Fig. 10 Weight Gain during Stabilization of Pitch Fiber

Table 6 Properties of Product Carbon Fiber

| Mesophase pitch | QI [%] | Young's modulus [GPa] | Tensile strength [MPa] | Fiber diameter [μm] |
|-----------------|--------|-----------------------|------------------------|---------------------|
| DO1-400 | 36.6 | 697 | 3220 | 9.4 |
| DO3-400 | 35.2 | 671 | 3440 | 9.4 |
| DO4-400 | 26.7 | 557 | 3120 | 9.3 |
| DO5-400 | 25.7 | 548 | 2900 | 9.2 |

Stabilization: 300°C-60 min, in air.

Heat-treatment: 700°C and then 2500°C-30 s.

Table 7 Properties of Product Carbon Fiber

| Mesophase pitch | Young's modulus [GPa] | Tensile strength [MPa] | Fiber diameter [μm] |
|-----------------|-----------------------|------------------------|---------------------|
| DO3-400 | 745 | 3700 | 9.6 |
| DO5-400 | 925 | 3780 | 9.7 |

Stabilization: 240°C-60 min, in air+2% NO₂.

Heat-treatment: 700°C and then 2500°C-30 s.

温度条件で、緩やかな重縮合反応を行わせて、比較的軽質な油分を等方性ピッチにするプロセスと、このプロセスで生じた等方性ピッチを液晶ピッチに転換するプロセスの二つに分けることにより、液晶ピッチの収率の向上を提案した。

加圧によるピッチ化でピッチ収率は増加した。しかし、加圧状態でピッチ化を液晶が出るまで推し進めると、反応器壁、配管等にファウリングが起き、場合によっては配管の閉そく、反応器内部のコーキングへと発展し、連続運転が不可能になる。この現象は、加圧により系内に閉じ込められた分解軽質油とピッチ成分とが相溶せず、重質ピッチ成分が分離し、さらなる過熱により炭化・コーキングへと進展するため、あるいは加圧下で重縮合・環化反応が進行し過ぎた結果、液晶が系から分離し、これが反応器壁面等に付着するためと考えられる。

DO から高収率で紡糸用のメソフェーズピッチを製造するた

めには、等方性ピッチ化と液晶ピッチ化とを異なるプロセスで分離した二段階熱処理プロセスが有効である。本研究の結果、第一段目のピッチ化プロセスでは、400℃程度、1 MPaの比較的低温、加圧条件が最適であり、加圧により反応器系内に閉じ込められた原料成分がピッチに変換することがわかった。これ以上熱処理温度を上げると、反応器内でコーキングが起こった。

第一段目の反応で生成した反応物に減圧あるいは窒素ガス等を吹き込むこと（反応蒸留）により、生成する軽質油を速やかに反応系外に排出しながら第二段目の加熱をすると紡糸のプレカーサーである液晶ピッチを高収率で得ることができた。

4.2. DOの性状の影響

DOの密度は含有する芳香族分量と密接な関係があることがわかった。芳香族分は多環芳香族化合物から構成されており、熱処理反応で生成した重縮合・環化反応物の良溶媒として機能することが容易に推定できる。特に、加圧反応を実施する第一段目の反応では反応生成物が分離、析出するか、相溶するかで反応器内でのコーキングに大きな影響を与えると予想される。したがって、DOの密度が高いこと、すなわち重縮合環化反応物の良溶媒である多環芳香族分子が多いDOほどコーキングの発生しにくい原料であるといえる。また、この多環芳香族分子は重縮合環化反応が起こり易く、芳香族分の含有率の高いDOから、高いピッチ収率が得られることが容易に理解できる。本研究の結果から、DO密度は少なくとも1.05 g/ml以上（45%以上のピッチ収率が得られること、また反応器内のコーキングが少ないことを基準とした）であることが好ましいといえる。また、生成した液晶ピッチのQIも密度の上昇とともに減少する傾向がみられ、ピッチ化反応時に反応器内でのピッチの分離を極力起こさないDOがピッチの流動性の観点からも好ましい。

4.3. 二酸化窒素を混合した不融化

DOから二段熱処理で得られたメソフェーズピッチを紡糸した後、不融化、炭化した繊維の強度は、二酸化窒素を混合したガスを使用した方が高かった。反応ガス中に二酸化窒素を混合することで繊維による酸素消費速度が増し、不融化達成に必要な酸素量が短時間で繊維内部に固定できる¹²⁾。不融化過程の繊維中の元素分析結果から、不融化繊維中の窒素量はほとんど変化しなかった。したがって、二酸化窒素は触媒として作用するものの不融化反応は空気単独と同じ機構で進行しているものと

考えられる。

空気不融化の場合は、280℃以上の温度で不融化が完了するが、酸素の取り込みも多く、炭化の際に炭酸ガスおよび一酸化炭素の形で繊維の炭素を系外へ飛散させることになる¹³⁾。また、不融化が高温になればなるほど、繊維表面で過度の酸化が進み、繊維表面にミクロの欠陥が生じる原因となる。二酸化窒素を混合した場合は低温での酸素の取り込みと不融化の完了が速く、繊維表面の欠陥が発生せず、炭化後の繊維強度が高くなると思われる。

5. 結 論

流動接触分解プロセスから製造されるDOを用いて、二段熱処理法によるピッチ収率の向上を検討し、得られたメソフェーズピッチ性状と紡糸性および炭素繊維の引張物性について調べた。その結果、二段熱処理法は高メソフェーズで低軟化点のピッチが高収率で得られる生産性の高いプロセスであることがわかった。また、DO密度が高いほど収率が高く、紡糸性も優れていることがわかった。二段熱処理法で調製したメソフェーズピッチを溶融紡糸して得られたピッチ繊維を、空気に二酸化窒素を添加したガスで不融化することで、空気中単独よりも炭素繊維の引張強度が著しく向上することがわかった。

References

- 1) Korai, Y., Mochida, I., Yoon, S. H., Kato, O., *PETROTECH*, **18**, (12), 1013 (1995).
- 2) Yamada, Y., Honda, H., Fukuda, K., *Tanso*, **107**, 144 (1981).
- 3) Sato, K., Sato, F., Tomioka, T., *Tanso*, **157**, 107 (1993).
- 4) Park, Y. D., Mochida, I., *Carbon*, **27**, 925 (1989).
- 5) Singer, L. S., *Fuel*, **60**, 839 (1981).
- 6) Mochida, I., Kakuta, H., Kitajima, E., *J. Mat. Sci.*, **26**, 4836 (1991).
- 7) Kakuta, M., Tuchiya, N., Koriki, M., *Tanso*, **85**, 55 (1976).
- 8) Yoon, S. H., Korai, Y., Mochida, I., *Carbon*, **32**, 281 (1994).
- 9) "Dai Yukikagaku," Vol. 9, Asakura Shoten, Tokyo (1958), p. 99.
- 10) "大有機化学," Vol. 9, 朝倉書店, 東京 (1958), p. 99.
- 11) Otani, S., *Sekiyu Gakkaiishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **18**, (8), 699 (1975).
- 12) Stephen, Chwastiak, U.S.Pat. 4209500 (1977).
- 13) Yonemoto, T., Murakawa, J., Wada, M., Tadaki, T., *Tanso*, **172**, 83 (1996).
- 14) Yonemoto, T., Kawata, T., Fukushima, R., Tadaki, T., *Tanso*, **142**, 84 (1990).

要 旨

デカントオイルからのメソフェーズピッチおよび高性能炭素繊維の調製

加藤 攻^{†1)}, 上村 誠一^{†2)}, 光来 要三^{†2)}, 持田 勲^{†2)}^{†1)} 新日本石油(株)中央技術研究所, 231-0815 横浜市中区千鳥町 8 番地^{†2)} 九州大学先端物質化学研究所, 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

デカントオイル (DO) からの紡糸用メソフェーズピッチの調製ならびに調製したピッチからの高性能炭素繊維の製造方法について調べた。DO から直接一段でメソフェーズピッチを調製すると収率が 4.6% と極めて小さかったので、加圧下での熱処理と窒素流通下での加熱を組み合わせた調製方法を採用した。これにより、収率が 19.0% に上昇した。芳香族分を多く含み、密度が 1.05 ml/g 以上である DO が原料として好ましいことがわかった。一段目の加圧熱処理温度は、処理時間と固形

炭素質分の析出との関連から、400°C 前後が適切であることがわかった。また、メソフェーズピッチ中のキノリン不溶分 (QI) の少ないピッチから、10 μm 以下の細い炭素繊維が紡糸可能であることがわかった。QI 含有量が多いメソフェーズピッチから調製した炭素繊維は高い引張強度、弾性率を示した。

二酸化窒素を 2% 添加した空气中で不融化した場合、繊維の引張強度の改善が認められた。

.....