Osaka University Knowledge Archive

Title	Mechanism and Kinetics of Stabilization Reaction of Polyacrylonitrile and Related Copolymers
Author(s)	柿田, 秀人
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41191
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【 23 】

氏　　名	柿（かき）　田（だ）　秀（ひで）　人（と）
博士の専攻分野の名称	博　　士（理　　学）
学 位 記 番 号	第　14159　号
学位授与年月日	平成10年9月30日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	Mechanism and Kinetics of Stabilization Reaction of Polyacrylonitrile and Related Copolymers **(ポリアクリロニトリルとその共重合体の耐炎化反応機構及び反応速度に関する研究)**
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授　田代　孝二 (副査) 教 授　足立桂一郎　　教 授　則末　尚志　　講 師　金子文俊

論 文 内 容 の 要 旨

ポリアクリロニトリル（PAN）系合成繊維から得られる炭素繊維は，軽くて強度も極めて高く，優れた力学特性を有する材料として大いに注目されている。そのため，高性能の先進複合材料用補強繊維として多くの産業分野に用途を拡大している。将来的には原子力，宇宙産業など21世紀の産業を支える材料として期待されており，より高強度の炭素繊維を，より低コストで製造することが求められている。

PAN系炭素繊維の製造の中で最も重要な工程は，原料のPAN繊維を200-300°Cで長時間加熱して不燃化させる「耐炎化反応」工程である。より優れた性能の炭素繊維を生み出すには，この耐炎化反応の機構を解明し，そこに潜む様々の重要な因子を抽出することが必要である。しかしながら，炭素繊維が登場して以来，今日に至るまで，膨大な数の研究が報告されてきたにもかかわらず，この問題に対する明確な解答は依然として得られていない。これらの研究の大部分は，耐炎化処理後の試料について分析を行っているが，耐炎化反応途中の構造変化を逐次的に追跡して初めて反応機構の解明につながるはずである。本研究では，耐炎化反応における発熱現象を一定温度下のDSCサーモグラムの経時変化として調べ，同時に発熱の各段階での時々刻々の構造変化を赤外吸収スペクトルの変化として克明に追跡した。このような熱分析法と振動分光学を有機的に組み合わせた手法は炭素繊維の長い歴史の中でも最初の試みであり，耐炎化時のポリマーの化学構造変化，反応系の雰囲気のおよぼす影響，さらには耐炎化反応促進に重要なコモノマーの役割，などを解析することに成功し，耐炎化反応機構の本質に迫ることができた。

まず，アクリロニトリル/メタクリル酸共重合体について空気中，酸素中及び窒素中での耐炎化時の発熱挙動と構造形成の経時変化を比較，解析した。酸化雰囲気中では(1)耐炎化反応の初期に短時間の誘導期が存在すること，(2)この期間にメタクリル酸のカルボキシル基が隣接のニトリル基と反応して環を形成すること，(3)次いで発熱が始まるとともにニトリル基の環がいくつかつながった部分芳香族環構造の互変異性体が生成，(4)その後，直ちに骨格の脱水素が起こって全芳香族環構造に移行し，(5)さらには骨格へ酸素が結合し，耐炎化構造が出来上がる。窒素雰囲気中では(4)および(5)の反応が起こらず，従って炭素繊維の生成に必要な耐炎化構造が形成されない。窒素中での耐炎化反応で製造した炭素繊維の力学特性が，酸素中で得た繊維に比べて劣っていることの原因をこうして明らかにすることができ

た。ついで，コモノマーの効果を見極めるべく，この解析手法をメタクリル酸とアクリルアミドの耐炎化反応促進能の比較評価に適用した。メタクリル酸はアクリルアミドより著しく促進効果が大きいが，その効果の違いは上記(4)の反応速度の違いに起因していることが判明した。

以上のように本研究では，一定温度下のDSCサーモグラムと赤外分光法を結合させた新しい研究手法を導入して，耐炎化時の構造変化を時間の関数として明らかにしたことで，これまで曖昧な点が残っていた耐炎化反応機構に明解なスキームを与えることができた。

論文審査の結果の要旨

炭素繊維製造の中で最も重要なのは「耐炎化反応」工程である。本研究は，一定温度下のDSCサーモグラムと赤外分光法を結合させた全く新しい手法を導入し，耐炎化反応における構造変化を時間の関数として明らかにすることに成功した。このような熱分析法と振動分光学を有機的に組み合わせた手法は炭素繊維の長い歴史の中でも最初の試みとして極めて優れており，博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認められる。