

## 学位論文題名

エアブローイング反応によるタールピッチの  
改質に関する研究

## 学位論文内容の要旨

ピッチ類は炭素繊維、高密度等方性カーボンをはじめ、ニードルコークス、吸着剤、各種粘結剤などの出発原料として、様々な分野に利用されている。炭素材の品質は出発物質になるピッチの性質、構造に依存する。しかし、ピッチは純物質ではなく、芳香族構造を骨格とする数多い分子から成る混合物であり、その性質、構造は極めて複雑である。従って、高品質の材料を安定に製造するのに多くの問題点を含んでいる。ピッチを改質して、目的に合う反応性を有する炭化原料に変換させる反応にも不明な点が多い。

エアブローイングによるピッチ類の改質は、光学的等方性組織をもつピッチを短い処理時間、高い収率で調製でき、単純な工程による製造コストの節約などの長所がある。上述のように、ピッチの構造はきわめて複雑で、熱処理に伴う高分子化反応機構も複雑であることに加え、エアブローイング反応は、空気を吹き込みつつピッチを加熱する酸化的脱水素反応であり、多数の素反応が併発するので詳細な反応機構はほとんど判明していない。

本研究ではエアブローイング反応によるピッチを改質する場合、ピッチの反応特性およびエアブローイング反応から得られた生成物の構造解析を種々の機器分析法を用いて評価するとともに、その高分子化機構を明らかにすることを目的にした。

本論分は7章からなる。以下にその要約を述べる。

第1章は序論であり、研究の背景、既往の研究及び目的について述べた。

第2章ではエアブローイングによるピッチ類の高分子化反応を速度論的に論じた。ピッチ中の高分子成分をトルエン不溶分(TI)として定義し、熱処理反応に伴うTI生成速度特性を、不活性ガスの窒素ブローイング反応の場合と比較した。ピッチのTI生成反応は、反応性が高いものと低いものの2成分で構成され、各々の成分が異なった速度定数を有する1次非可逆反応モデルで解釈できた。エアブローイング反応の場合、ピッチのTI生成速度は窒素ブローイング反応より、数十倍速いこと、TI含量が高くなる反応の後半には拡散律則により高分子化が進行することが判明した。

第3章では、エアブローイング反応に対するコールタールピッチの反応性及びエアブローンピッチの構造の特徴を機器分析法を用い評価した。エアブローイング反応により脱水素、脱アルキル化が促進されること、低分子成分の高分子化が促進されることにより処理ピッ

チの収率が高くなることを明らかにした。ピッチの溶剤分別物の分子量及びエアブロンピッチ中の分子量変化から、エアブロンピッチでは分子が小単位で重合していること、また、ESRスペクトルから、スピン濃度が高く、不均一なスピン系を有しており、芳香族環構造の発達が抑制されていることを明らかにした。

第4章ではエアーならびに窒素ブロイング反応で得られるコールタールピッチと石油ピッチの構造特徴を検討した。コールタールピッチの場合、スピンの安定に必要な環芳香族環構造が発達しているのでエアーまたは窒素ブロンピッチ間のスピン濃度の変化は認められなかった。両ピッチにおけるESRスペクトルのピーク間幅( $\Delta H_{pp}$ )とスペクトル形の変化挙動からエアブロンピッチは窒素ブロンピッチより芳香族環のユニットが小さい状態で高分子化されていることを明らかにした。石油ピッチの場合、エアブロンピッチのスピンは窒素ブロンピッチより大きい特徴を有していた。芳香族環に多くのアルキル側鎖がついている構造的な特徴から、ブロイング過程で芳香族環の大きさには著しい変化を伴わず高分子化されている。ESRパラメータとしてスピン濃度、 $\Delta H_{pp}$ 、スペクトル形の変化を用い、各ピッチの異なる高分子化反応機構及び構造特性を評価するのは有効である。

第5章ではエアブロンピッチの高温炭化挙動について論じた。等方性のエアブロンピッチを高温炭化すると異方性ピッチに転換できるにも拘わらず低温炭化では異方性液晶の生成と成長が抑制されることが判明した。この抑制される特性は、水素供与性があるジヒドロアントセンとの共炭化によって解消される。このようなエアブロンピッチの炭化挙動を、高温ESRから求めたスピン濃度、スペクトルの線幅の特徴的な挙動が各ピッチの炭化反応に伴う物理・化学的な変化を反映しており、ピッチの熱処理に伴う化学反応全体をモニターするのに有効な評価手段になることを明らかにした。

第6章ではエアブロンピッチが高い軟化点、光学的等方性を有する特徴を生かして結合材を使用せず、高密度等方性炭素成形体の製造を試みた結果について論じた。調製した炭素成形体は微細なモザイク組織が均一に分布し、圧縮強度、ショア硬度などの物性値は市販製品の物性値よりも高い特徴を有していた。

第7章は総括で本研究で得られた結果について要約した。

以上のように本研究では、エアブロンピッチによるピッチの改質し構造を制御する手法を確立し、等方性炭素繊維、高密度等方性炭素材等の前駆体ピッチの製造に応用した。これらの知見はバインダーピッチ、ガラスカーボン等の様々な材料の分野への応用が期待される。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 真 田 雄 三  
副 査 教 授 千 葉 忠 俊  
副 査 教 授 服 部 英  
副 査 教 授 伊 藤 博 徳

## 学位論文題名

### エアープロイング反応によるタールピッチの 改質に関する研究

炭素繊維、高密度等方性カーボンをはじめ、ニードルコークス、吸着剤、各種粘結剤などの出発原料として、芳香族炭化水素化合物を主成分とするピッチが用いられている。炭素材の品質は出発物質の性質、構造に大きく依存する。しかし、ピッチは純物質ではなく、芳香環を骨格とする数多い分子から成る混合物であり、その性質、構造は極めて複雑である。また、ピッチを改質して、目的に合う炭化原料に変化させる反応にも不明な点が多い。

本論文はエアープロイング反応によりピッチを改質する場合の反応特性および得られた生成物の構造を種々の機器分析法を用いて解析評価するとともに、その高分子化機構を明らかにすることを目的として行った研究を纏めたものである。

本論文は7章からなる。以下にその要約を述べる。

第1章は序論である。研究の背景、既往の研究及び目的について述べている。第2章ではエアープロイングによるピッチ類の高分子化反応を速度論的に検討している。ピッチ中の高分子成分をトルエン不溶分(TI)として定義し、エアープロイング反応に伴うTI生成速度を、不活性ガスの窒素プロイング反応の場合と比較した。ピッチは反応性が高いものと低いものの2成分で構成され、各々の成分が異なったTI生成速度定数を有する1次不可逆反応モデルで記述される。エアープロイング反応の場合、TI生成速度は窒素プロイング反応より数十倍速いこと、TI含量が高くなる反応の後半には拡散律速により高分子化が進行することを明らかにしている。これは工学的にも極めて有用な知見である。

第3章では、各種ピッチのエアープロイング反応性及びエアープロンプッチの構造の特徴を機器分析法を用い解析評価している。エアープロイング反応に

より脱水素、脱アルキル化が促進されること、低分子成分の高分子化が窒素ブロイニングより促進されるため処理ピッチの収率が高くなる。ブロンピッチ中の各成分の分子量変化から、エアーブロイニングでは小さな環構造を有する分子がそのまま重合している。またエアーブロンピッチについてESRスペクトルから求めたスピン濃度は高く、かつ不均一なスピン系を有しており、構造の発達が抑制されながら重合反応が進行していくことが明らかになり、分子量測定の結果から推定した反応機構を裏付けた。

第4章では、ピッチのESRスペクトルのピーク間幅とスペクトル形の変化挙動から芳香環の重合挙動を追跡できることを明らかにし、コールタールピッチと石油ピッチの反応挙動の相違を詳細に検討している。ESRパラメーター（スピン濃度、ピーク間幅、スペクトル形の変化）は、ピッチの高分子化反応機構及び構造特性を評価するのに有効であることを実証した。

第5章ではエアーブロンピッチの高温炭化挙動について論じている。光学的等方性のエアーブロンピッチを高温炭化すると光学的異方性ピッチに転換できるのに対し、低温炭化では異方性液晶の生成と成長が抑制されている。しかしこれは水素供与能を有するジヒドロアントラセンとの共炭化によって解消されることを明らかにしている。高温ESRから求めたスピン濃度、スペクトルの線幅の挙動が各ピッチの炭化反応に伴う物理・化学的な変化を反映していることを多くの実験から詳細に検討している。ピッチの熱処理に伴う化学反応全体をモニターするのに高温ESR法が有効な手段になることを明らかにしている。

第6章ではエアーブロンピッチが高い軟化点、高い炭化収率を有する特徴に着目して、結合材を添加せずに、高密度等方性炭素成形体の製造を試みている。適切な条件で調整した炭素成形体は微細なモザイク組織が均一に分布し、圧縮強度、ショア硬度などの物性値が市販製品の値よりも高い特徴を有しており、工学的応用が期待される。

第7章は総括で本研究で得られた結果について要約している。

これを要するに、著者はピッチのエアーブロイニング反応の挙動を明らかにし、その構造制御に必要な評価手法を確立した。これらの成果は炭素繊維、高密度等方性炭素材等の原料ピッチの製造に対して有益な知見であり、炭素材料工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。