

## 学 位 論 文 題 名

Studies on Structure and Carbonization Reaction of Pitches by  
High-Temperature Magnetic Resonance Spectroscopies

(高温磁気共鳴分光法によるピッチ類の構造および炭素化反応に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

本論文は、高温磁気共鳴分光法が従来から用いられた種々の機器分析法に比べて多くの特徴を有することに着目し、ポリエチレンの微細構造、石油系ピッチおよび石炭の構造、熱分解・炭素化反応について研究を行った成果を纏めたものであり9章より構成されている。

第1章は緒言であり、本研究の関連分野を概括すると共に解明すべき諸点を摘出した。併せて本研究の目的を述べている。

第2章ではポリエチレンのミクロ構造について述べた。ポリエチレン生産量中の6割を占める低密度ポリエチレン(LDPE)は、微量の分岐構造、分岐構造と重合機構との関係が必ずしも明確にはされていない。LDPEの高温 $^{13}\text{C}$ -NMR測定条件の最適化を行った結果、主鎖メチレン炭素ピークについて約10000 という高いS/Nを得ることができた。このスペクトルをモデルコポリマー実測値およびLindeman-Adamsの経験則を併用して解析した結果、これまでに知られている孤立型分岐種のピーク以外の微小なピークは、2次および3次の連続back-biting反応により生成する複合型分岐種に帰属できた。分岐末端部の炭素についてモデルコポリマー実測値を基準値とし定量分析を行い、4官能型 $\text{C}_2$ 、4官能型以外の $\text{C}_2$  および $\text{C}_4$  の相対濃度からLDPEの分岐生成反応は1次のback-biting が主要なものであることを明らかにできた。2次、3次、4次といった多次の連続 back-bitingも大きな割合を占めていることも併せて明らかにできた。

第3章では、石油系ピッチの加熱処理過程におけるメソフェーズの球晶の発生、成長についてin-situ 高温  $^1\text{H}$ -NMRおよびESRにより検討した。高温  $^1\text{H}$ -NMRスペクトルの半価幅を測定することによりメソフェーズ胚芽の核発生をin-situ で捉えた。メソフェーズへの転移現象は種々のピッチについて芳香族水素分率あるいはスピン濃度に関しほぼ同じレベルで起こることを見出した。ESRスピンローブ法によって、メソフェーズ転移以前のメソフェーズ胚芽の核発生および冷却過程におけるメソフェーズの生成を検出できることを見出した。冷却過程における粘性と生成したメソフェーズ球晶の大きさとの間に密接な関係がある可能性を示した。

第4章では高温 $^{13}\text{C}$ -NMRにより石炭系ピッチおよび石油系ピッチ数種のメソフェーズ生成過程をin-situ で観測し検討した。430℃における石炭系ピッチ及び未処理の石油系ピッチのメソフェーズ出現までの所要時間はほぼ同じで水素化石油系ピッチに比べる

と短いこと、また未処理あるいは水素化いずれの石油系ピッチのメソフェーズの出現から転移終了までの所要時間はほぼ同じで石炭系ピッチに比べると短いことを見出した。石油系ピッチのメソフェーズ出現に関し脂肪族炭素含量の臨界領域が存在することを明らかにした。メソフェーズの出現から転移終了までの所要時間は、積層した芳香族平面分子中の炭素に帰属される180 ppmのピークの半価幅と相関があることを見出した。メソフェーズ中の分子の脂肪族炭素はメソフェーズの流動性増加及びメソフェーズに特徴的な180 ppmのピークの先鋭化を引き起こしていることを示した。

第5章では高温 $^{13}\text{C}$ -NMRにより390℃加熱処理過程における石油系ピッチの化学構造変化、分子運動の変化およびメソフェーズ生成過程をin-situで定量的に観測し検討した。本法によりメソフェーズ生成の極く初期段階が観測でき、また長鎖脂肪族基およびメチル基の炭素領域のスペクトル変化から脂肪族構造の変化を明瞭に捉えることができた。この炭素化初期過程を5段階に分割しそれぞれの段階を特徴づけた。化学構造変化および分子運動の変化はメソフェーズ転移現象と密接な関係があることも併せて見出した。

第6章ではin-situ 高温 $^{13}\text{C}$ -NMRから得られたデータを基に石油系ピッチのメソフェーズ生成過程の速度論的解析を行った。研究対象となった石油系ピッチのメソフェーズ生成過程は自己触媒型の反応過程であることを明らかにした。390℃、410℃及び430℃におけるメソフェーズ生成過程の速度式および速度定数を決定した。メソフェーズ生成過程の速度定数はアレニウス式に従うことを見出し、活性化エネルギー 237 kJ mol $^{-1}$ 及び頻度因子 $2.59 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ を決定した。

第7章では水素化により原料石油系ピッチの化学構造およびその特性を変えた場合の、メソフェーズ生成機構に与える影響および生成したメソフェーズピッチの特性変化を高温 $^{13}\text{C}$ -NMR、固体高分解能 $^{13}\text{C}$ -NMR、DSCおよび水素移動特性により検討した。水素化処理は高温における水素移動能の増大およびメソフェーズ生成温度の高温シフトを引き起こすこと示した。DSCによりメソフェーズピッチの分子サイズの特徴を測定することに成功した。水素化処理による水素移動能の増大により平均の分子サイズがより小さくしかも分子サイズ分布が均質なメソフェーズが生成する。メソフェーズの分子サイズの減少は液体状態での $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル中のメソフェーズに特徴的な180 ppmのピークの先鋭化を引き起こしている可能性を示した。

第8章では石油系ピッチで適用したin-situ 高温 $^{13}\text{C}$ -NMR法をピッチよりさらに複雑な構造をもつ石炭について炭素化初期過程における化学構造変化および分子運動の変化を検討することに応用した。連続的に測定したin-situ 高温 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから炭素化初期過程における特徴的な温度を決定することができた。ピークの半価幅が最小になる温度および軟化点から半価幅最小点までの温度幅は研究対象となった石炭4種のうちの石炭化度の低い方から3番目までの石炭について石炭化度と相関があることを見出した。酸化炭の加熱処理過程における分解反応あるいは高分子化反応に対し石炭中の脂肪族炭素が大きな役割を果たしていることを示した。

第9章は2章から8章までに得られた実験結果を総括し、複雑な分子集団、それら反応系の研究に高温磁気共鳴法が有用な分析法であることを述べた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 真 田 雄 三  
副 査 教 授 稲 垣 道 夫  
副 査 教 授 堤 耀 広  
副 査 教 授 千 葉 忠 俊

## 学 位 論 文 題 名

### Studies on Structure and Carbonization Reaction of Pitches by High-Temperature Magnetic Resonance Spectroscopies

(高温磁気共鳴分光法によるピッチ類の構造および炭素化反応に関する研究)

炭素繊維は最先端の工業材料として高いポテンシャルを有している。とくに石油系ピッチを前駆体とする高弾性炭素繊維は宇宙、航空機関連分野への応用が期待されている。

本論文は炭素繊維の製造原料となる石油系ピッチの構造と炭素化反応の解明を目的として新しい手法である磁気共鳴法を用いた研究の結果を纏めたもので、その主要な成果は次の点に要約される。

(1)複雑な化学構造を有する芳香族炭化水素化合物の混合体である石油系ピッチの組成と化学構造を解明する手法として高温磁気共鳴分光法に着目した。まず $^{13}\text{C}$ -NMRによって分解能の高いスペクトルをうる諸条件をポリエチレンを試料として検討し、結合炭素の種類とその分布について詳細に解析できることを証明した。

(2)高温核磁気共鳴分光法( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR)を用いて石油系ピッチの加熱処理過程におけるメソフェーズ球晶核の発生を*in-situ*で捉えることに成功した。また、光学的等方性のピッチから光学的異方性メソフェーズへの転移はピッチ中の芳香族水素分率、スピン濃度の関数として表わされることを明らかにしている。

(3)*in-situ* 高温ESR、スピンプローブ法により石油系ピッチの加熱処理過程におけるメソフェーズの球晶の発生、成長をモニターできることを示した。

(4)メソフェーズ球晶の生成、成長、合体に関し、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの化学シフトとその巾と系中の構成分子集団の分子構造、分子運動とを関連づけている。

ESRスピンプローブ法によって、メソフェーズ転移以前のメソフェーズ胚芽の核発

生および冷却過程におけるメソフェーズの生成を検出できることを併せて見出した。石油系ピッチのメソフェーズ出現に関し脂肪族炭素含量の臨界領域が存在することを明らかにした。メソフェーズの出現から転移終了までの所要時間は、積層した芳香族平面分子中の炭素に帰属されるピークの半価幅と相関があることを見出した。

(5)高温 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの温度、時間依存性を詳細にしらべ、メソフェーズ生成過程を自己触媒型反応として整理できることを示した。メソフェーズ生成過程の速度定数はアレニウス式に従うことを見出し、活性化エネルギー  $237\text{ kJ mol}^{-1}$  及び頻度因子  $2.59 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$  を決定した。速度定数、活性化エネルギー値は、製造技術の基礎データとなるものであり、その意義は極めて大きい。

(6)水素化により原料石油系ピッチの化学構造およびその特性を変えた場合の、メソフェーズ生成機構に与える影響および生成したメソフェーズピッチの特性変化を高温 $^{13}\text{C}$ -NMRのほかに、固体高分解能 $^{13}\text{C}$ -NMR、DSCおよび水素移動特性を併用して検討している。水素化処理は高温における水素移動能の増大およびメソフェーズ生成温度の高温シフトを引き起こすことを明らかにした。DSCによりメソフェーズピッチの分子サイズの特徴を測定することに成功している。また石油系ピッチよりもはるかに複雑な石炭の熱分解についても高温磁気共鳴法を応用し数々の有用な情報を導いている。

これを要するに著者は高温磁気共鳴分光法を応用し高性能炭素繊維の前駆体であるピッチの構造と炭素化反応に関して新知見を得たものであり、機器分析化学、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。