ピッチ—アントラキノン縮合物の熱的挙動

山田能生, 関根勇一*, 古田 毅, 白石 稔, 吉富末彦*

(平成3年3月27日受理)

Thermal Behaviors of Pitch-Anthraquinone Condensates

Yoshio Yamada, Yuichi Sekine*, Takeshi Furuta, Minoru Shiraishi
and Suehiko Yoshitomi*

National Research Institute for Pollution and Resources
Onogawa 16-3, Tsukuba-shi, Ibaraki 305, Japan

*Shibaura Institute of Technology
9-14, Shibaura 3-chome, Minato-ku, Tokyo 108, Japan

Pitch (CTP)-anthraquinone (AQ) and hydrogenated pitch (HCTP)-AQ condensates were prepared by reacting the pitch and AQ in the presence of polyphosphoric acid with various mixing ratios. The reaction mechanism of the pitch and AQ was investigated by use of some model compounds. These condensates obtained were characterized in terms of solubility for solvents, thermogravimetric analysis and observation of optical textures of the heat-treated products. The condensates prepared with a mixing ratio of 7/3–6/4 for CTP to AQ gave a maximum carbonization yield (76%) at 1000°C and the carbonized products showed a mozaic texture. In the case of HCTP-AQ, a comparable high yield and a similar texture were obtained for the condensate prepared with an equal amount of HCTP and AQ. It was found that the hydrogenation of pitch to be condensed with AQ is important to improve the solubilization of the condensates for solvents and also to develop the anisotropic textures. Both condensates with the high carbonization yield gave a large interlayer spacing of about 0.34nm on the heat-treatment up to 2200°C, but the graphitizability was considerably enhanced when they were heat-treated above 2500°C.

KEYWORDS: *Pitch-anthraquinone condensates, Polyphosphoric acid, Carbonization, Optical texture, Graphitization*

1. 緒 言

ポリリン酸の脱水縮合反応を利用して種々の高分子化

合物が合成できることはよく知られている¹⁾。著者らはポリリン酸を用いてアントラセンの重合物を合成し、生成物の構造や炭素化、黒鉛化挙動を調べた²⁾。その結果、この重合物は比較的重合度が低いにもかかわらず、炭素化収率は高くなることが明らかとなった。

従来からピッチの改質や芳香族化合物の重縮合反応に、塩化アルミニウム³⁾、熔融塩⁴⁾、HF/BF₃⁵⁾、硝酸⁶⁾など

公害資源研究所：〒305 茨城県つくば市小野川16-3
* 芝浦工業大学：〒108 東京都港区芝浦3丁目9-14

Table 1 Elemental analyses of pitches.

Pitch	C	H	O	N _{diff.}	C/H
CTP	93.2	5.1	1.3	0.4	1.54
HCTP	92.6	6.3	1.6	—	1.23

が触媒として主に用いられてきている。著者らが報告したポリリン酸を触媒とした反応がピッチなどに対しても適用できれば、ピッチ類の新しい改質法となるばかりでなく、炭素材料のバインダーや炭素繊維強化炭素複合材料のマトリックスなどへの応用も期待される⁷⁾。また、ポリリン酸は反応後加水分解して、容易に反応物から分離することができるうえに、リン酸は不揮発性であるため加熱、脱水することによりある程度回収可能であるという利点もある。

本研究ではポリリン酸を触媒としたアントラキノンとピッチならびに水素化ピッチとの反応を試みた。ここでは、ピッチとアントラキノンとの比率を種々変化させて合成した生成物の溶剤に対する溶解性や炭素化の挙動、炭素化物の組織などを調べた。さらに、2, 3のモデル化合物を用いてアントラキノンとの縮合化の反応過程をより詳細に調べた。

2. 実 験

2.1 試料とその調製

使用したピッチは、川崎製鉄(株)製の軟化点約90°C (QIフリー)のコールタールピッチ (CTP) である。水素化コールタールピッチ (HCTP) は、テトラリン/アントラセン油の1:1混合溶媒中、脱硫触媒を用いて水素化処理した後、 6.7×10^2 Paの減圧下300°Cで軽質分を除いて調製した。CTPとHCTPの元素分析値をTable 1に示す。炭素と水素は柳本商事(株)製 Yanaco MT-3型 CHN コーダーで、また酸素は三田村理研工業(株)製酸素微量定量分析装置(1-90)を用い、電量滴定法で分析した。ピッチをポリリン酸に加え、ピッチに対して種々の重量比でアントラキノン(AQ)を添加して窒素気流中、140°Cで5時間反応させた。反応後水を加えてポリリン酸をリン酸として濾過、除去し、不溶分を5%のアンモニア水溶液、さらに水で十分に洗浄した。その後、メタノールによるソックスレー抽出で未反応物を除き、抽出残渣を130°Cで真空乾燥して生成物を得た。仕込んだ反応物の総量に対する生成物の収量を収率として求めた。添加したアントラキノンの割合が0から30%までは、生成物の収率は約95%とほぼ一定であるが、40, 50%と増加するにつれて91, 83%と低下した。

モデル化合物としては、東京化成(株)のナフタレン、1, 4-ジヒドロナフタレン、 α -メチルナフタレン、 β -メチルナフタレンの特級試薬をそのまま用いた。

2.2 生成物の溶剤抽出

生成物のアセトン、トルエン、ピリジンに対する溶解度は、ソックスレー抽出器を用いて溶剤の沸点で抽出し、不溶分量から求めた。

2.3 熱重量測定と熱処理

熱重量測定には、理学電機(株)製熱天秤⁸⁾を用いた。約20 mgを精秤した試料について、窒素流通下、1000°Cまでの重量変化から減量曲線を求めた。また、顕微鏡観察に用いた試料は、各縮合物をパイレックスガラス管に入れ、流動砂浴中で窒素ガスを流しながら440°Cで5時間処理したものである。

2.4 マススペクトルおよびX線回折の測定

FDマススペクトルは日本電子(株)製JMS-300型装置を用い、テトラヒドロフランに溶かした試料を注射器で試料室に導入して観測した。X線回折は前報²⁾と同様、学振法に準拠して測定した。

3. 結果と考察

3.1 生成物の溶解度

反応開始時にCTPまたはHCTPとAQの混合比を種々変えて合成した生成物のアセトン、トルエン、ピリジン不溶分量をFig.1および2に示す。ここでAQの割合が多くなるとAQが未反応として残り、このAQは反応後メタノール抽出等で除去されるので、実際の生成物中には必ずしも仕込時と同じ比率のAQが含まれているとは限らないことに注意する必要がある。事実2.1で述べたように、ピッチに対するAQの比率が高くなるにつれて生成物の収率が低下してくる。これらの図から、いずれの溶媒を用いても同じような傾向を示していることがわかる。すなわち、CTP系ではピッチの割合が低下するにつれて不溶分量が増大し、CTPとAQを6/4の重量比で反応させた場合に最大となった。このときの生成物のピリジン不溶分は約38%であった。

一方、HCTP系ではAQの仕込比が30%まではわずかな増加に留まっているが、それ以上になると急激に増加する。HCTP中には水素添加によってナフテン環¹⁰⁾

Fig. 1 Change in amount of insolubles of condensates with mixing ratio of CTP to anthraquinone.

Fig. 2 Change in amount of insolubles of condensates with mixing ratio of HCTP to anthraquinone.

やナフテン環の分解により生成したアルキル側鎖などが存在していると考えられる。後述するモデル化合物の実験からも予想されるように、AQ の仕込比が少ない段階では、ナフテン環などをもつ分子が優先的に AQ と縮合物を形成し、これらは比較的水素を多く含んでいるため、溶剤に溶けやすいと推定される。しかし、AQ の添加量が多くなると CTP 系と同様に、ナフテン環以外の化合物とも反応してくるため、その縮合物は溶剤に不溶化するとと思われる。

AQ がビッチと縮合化反応を起こす場合、ビッチとの反応に関与しない AQ は生成物の後処理で除去される。そのため、AQ の添加量がある値を越えるとはほぼ同程度の分子量をもつ縮合物が形成されていると考えられ、Fig. 1 や Fig. 2 の溶剤不溶分量は一定の値をとるはずである。HCTP 系ではこのような傾向が見られるが、CTP 系では AQ が増加するにつれて不溶分量がわずかに低下している。この原因については明らかではない。以上の結果から、CTP 系の場合には AQ の添加量が増加するにつれて溶剤不溶分量も増加するが、HCTP 系の場合には AQ 添加量が少ない段階では HCTP 中のナフテン環やアルキル側鎖をもつ化合物が AQ と縮合物を形成しても、溶剤に対する溶解度はあまり変化しないこ

とがわかった。したがって、ビッチを予め水素化することによって溶剤不溶分の比較的小さい縮合物を調製することが可能である。

3.2 モデル化合物による反応機構

ビッチは芳香族環などを含む多数の複雑な分子の集合体である。そこでアントラキノンの反応性をより詳細に検討するため、ビッチおよび水素化したビッチのモデル化合物としてナフタレン、1, 4-ジヒドロナフタレン (DHN), α -メチルナフタレン (AMN), β -メチルナフタレン (BMN) を選び、モル比で 1:1 の AQ と反応させ、生成物の構造から反応機構の推定を試みた。生成物の収率を Table 2 に示す。DHN, AMN および BMN では収率が約 70~80% と非常に高く、AQ とは容易に反応することがわかる。一方、ナフタレンでは 8.0% と非常に低い。また、比較のため AQ のみをポリリン酸中で処理した場合には生成物はほとんど得られず、AQ だけでは縮合反応は起こっていないことがわかる。これらの結果は、ナフテン環やアルキル側鎖をもった芳香族化合物が AQ と反応しやすいことを示唆している。

次に、生成物の構造を FD マススペクトルによって調べた (Fig. 3)。DHN/AQ から得られた生成物では、質量数 338 のピークがかなり強く、この質量数をもとに

Table 2 Yield of condensates obtained from model compounds and anthraquinone (AQ) in polyphosphoric acid.

Model	Yield (%)
Naphthalene	8.0
1, 4-Dihydronaphthalene	76.7
α -methylnaphthalene	68.0
β -methylnaphthalene	80.5
AQ alone	0.2

Fig. 3 FD mass spectra of condensates from (a) 1, 4-dihydronaphthalene (DHN)/anthraquinone (AQ), (b) α -methylnaphthalene (AMN)/AQ and (c) β -methylnaphthalene (BMN)/AQ

推定した反応機構を Fig.4 に示す。まず AQ がポリリン酸と反応して Fig.4 の(1) のようなカチオンを形成し、これが DHN と反応して質量数 338 をもつ化合物が生成するものと推定される。他方、AMN や BMN では質量

Fig. 4 Reaction scheme of anthraquinone (AQ) and 1, 4-dihydronaphthalene (DHN) in polyphosphoric acid (HOPPA).

数の異なるいくつかのピークが現れた (Fig.3)。このうち主要なピークとして質量数 324, 338, 352 をもとに推定した生成物の分子構造を Fig.5 に示す。一般にルイス酸などの強酸触媒を用いた芳香族化合物のイオン化反応では、プロトン移動による不均化反応、アルキル基の移動による異性化反応が容易に起こる¹³⁾。ポリリン酸中においても、プロトンやメチル基の移動による反応が考えられることから、メチルナフテンは一部ナフテン環構造に変化しているものと仮定した。このように、ポリリン酸中で AQ と反応した生成物は比較的水素を多く含んでいる。これは 3.1 で述べた水素化して反応性を高めた HCTP と AQ とから得られた縮合物が、AQ の添加量が低い段階では比較的溶剤によく溶けるという実験事実を裏付けている。

3.3 縮合物の熱重量変化

CTP-AQ の混合比が異なる縮合物について測定した代表的な熱重量曲線を Fig.6 に示す。ここで例えば CTP-90 は仕込比で CTP と AQ の割合が 9/1 であることを示している。したがって、CTP-100 は CTP のみでポリリン酸中で処理したものである。参考のために AQ のみの重量変化を調べたが、200°C から昇華するため、炭素化合物は得られなかった。また、原料 CTP は 1000°C

Fig. 5 Reaction scheme of anthraquinone (AQ) and Methylnaphthalene (AMN) in polyphosphoric acid (HOPPA).

Fig. 6 Change in weight loss of CTP, CTP/anthraquinone (AQ) and AQ with heat-treatment temperature.

での収率が30%であるのに対し、このピッチのみをポリリン酸処理した CTP-100では、収率が42%と未処理の CTP より12%も上昇した。これは前述したように、ピッチ中の分子同志で縮合反応が起こっていることを示唆しているが、同時に CTP 中の軽質分が抽出操作などの処理で一部除かれ、見かけ上重質化したのかもしれない。

この図からいずれの試料も重量減少は主として250～500°Cで起こっており、ピッチの仕込比が少ない縮合物ほど炭素化収率が高くなる。1000°Cでの炭素化収率は

Fig. 7 Relation between yield at 1000°C and mixing ratio of pitch to anthraquinone.

CTPあるいはHCTPとAQの仕込比に対してプロットした図がFig.7である。CTP系では、AQとの仕込比7/3から6/4の間で最高の収率(76%)に達しているのに対し、HCTP系ではピッチの添加量が減少するにつれて徐々に増加し、AQとの仕込比5/5でCTP系の最高の収率に匹敵する77%の収率になった。前述のように、CTP系ではAQが主として側鎖をもった芳香族化合物と反応するのに対し、HCTP系ではこのような反応に加えてナフテン環とも脱水縮合反応を起こすため、より多くのAQと縮合物を形成していると考えられる。

Fig. 8 Polarized light microphotographs of CTP/AQ condensates heat-treated at 440°C for 5h.

しかし生成した縮合物はほぼ同程度の高い炭素化収率を示したことから、縮合物の分子量はそれほど大きな相違はないと推定される。

Fig. 7では、AQ がさらに多くなると多少炭素化収率の減少が見られる。これは 3.1 で述べたように、CTP 系では AQ の添加割合が非常に多くなると縮合物の溶剤不溶分量が幾分減少してくることと何らかの関係があるのかもしれない。

3.4 炭素化物の組織

CTP あるいは HCTP と AQ とから合成した縮合物を 440°C で 5 時間炭素化したものについて、光学的組織を観察した。これらのうちで代表的な組織の顕微鏡写真

を Fig. 8 および Fig. 9 に、CTP あるいは HCTP と AQ との仕込比と異方性組織との関係を Table 3 にまとめた。この熱処理条件下では、原料である CTP や HCTP、これらをポリリン酸処理したものは非常に異方性のよく発達した流れ構造が観察された。また AQ に対するピッチの仕込比が比較的多い縮合物においても、かなり流れ状組織が発達していた。しかしピッチの割合が減少するにつれて次第に組織が複雑になり、異方性の発達した領域は限定されてくるとともに、一部ではモザイク状組織と共存してくる。CTP 系ではピッチの仕込比が 70%，HCTP 系では 50% で完全なモザイク状組織を呈するようになり、さらにピッチの比率が低くなると全

Fig. 9 Polarized light microphotographs of HCTP/AQ condensates heat-treated at 440°C for 5h.

Table 3 Change in optical textures of heat-treated condensates with mixing ratio of pitch to anthraquinone (AQ).

Condensate	Mixing ratio of pitch to AQ					
	10/0	9/1	8/2	7/3	6/4	5/5 4/6
CTP/AQ	← Flow →		{Flow & Mozaic}		Mozaic →	Isotropic →
HCTP/AQ	← Flow →		{Flow & Mozaic}		→	Mozaic Isotropic

Fig. 10 Change in $\bar{d}_{002}$ of carbon products from CTP-70 and HCTP-50 with heat-treatment temperature.

体が等方性組織に変わる。完全にモザイク組織を示した縮合物は上述の最高の炭素化収率を与えたそれらにはば対応している。異方性組織の発達はその軟化溶解性に密接に関係していることから、ピッチがより多くのAQと縮合物を形成するにつれて分子の運動性が束縛されると同時に、溶媒として作用する低分子成分が少なくなるため、分子配向が十分進まなくなり、流れ状からモザイク、等方性組織へと変わっていくものと解釈される。炭素化した組織の変化を、CTPあるいはHCTPとAQとが同じ仕込比で合成した縮合物について比較した場合 (Table 3), ピッチの水素化が異方性領域の発達をかなり促進していることがわかる。

炭素化収率が最高の値を示したCTP-70, HCTP-50では、モザイク状組織を示したことからも明らかなように、これらの縮合物は粘度が高く、バインダーや炭素複合材のマトリックスとして用いるのは困難と思われる。しかし、溶剤不溶分量が比較的少ないことから (Fig. 1), 適当な溶剤を加えて粘度を低下させるなどの工夫をすれば、高炭素化収率のメリットを生かすことができるかもしれない。特に、HCTPとAQの仕込比が6/4の縮合物では、ピリジン不溶分量が約5%と非常に少ないにもかかわらず炭素化収率が65%と高く、しかもその炭素化物は異方性の発達がかなり見られた。それ故、このような縮合物をバインダーやマトリックスとして利用する場合、ピッチを水素化しておくことが肝要であろう。

3.5 縮合物の黒鉛化

Fig. 10は代表的な縮合物として、仕込比でCTP/AQが7/3, HCTP/AQが5/5のCTP-70, HCTP-50の2種類を選び、これらを1300から2800°Cまで熱処理し、

そのX線回折の測定から求めた層面間隔の平均値、 $\bar{d}_{002}$ を熱処理温度に対してプロットしたものである。2200°Cまでは0.34nm以上の値をとるが、2500から2800°Cになると0.337nmに低下し、黒鉛化性はかなりよくなった。このような傾向は前報で報告したアントラセン重合物の結果とよく似ており²⁾、従来から知られているピッチなどの易黒鉛化性物質とはかなり異なった挙動を示した。このような縮合物やポリマーの黒鉛化挙動については、さらに詳しい検討が必要である。

4. 結 言

CTPあるいはHCTPとAQの仕込比が種々異なる縮合物をポリリン酸中で合成した。得られた生成物の溶剤に対する溶解度の変化、熱重量分析、熱処理物の組織などから縮合物の熱的特性を調べた。また、ピッチのモデル化合物を用いて、AQとの反応機構も検討した。その結果、次のことがわかった。

- 1) CTP/AQの縮合物では、CTPに対するAQの仕込比が7/3から6/4の間で最高の炭素化収率(76%)に達し、その組織はモザイク状であった。
- 2) HCTP/AQの縮合物では、AQとの比率が5/5でCTP/AQ系と同程度の炭素化収率および異方性組織を与えた。特に、ピッチの水素化処理は縮合物の溶剤に対する可溶性、炭素化収率、異方性組織の発達に良い影響を及ぼす。
- 3) CTP/AQでは7/3, HCTP/AQでは5/5の仕込比で合成した縮合物は、2200°Cまでの熱処理では層面間隔が広いが、2500°C以上に加熱するとかなり黒鉛化性はよくなる。

謝 辞

FD マススペクトルの測定にあたり、ご協力いただいた公害資源研究所燃料資源部清水征生技官に感謝します。

文 献

- 1) 岩倉義男, 高分子 **17**, 130 (1968)
- 2) 山田能生, 古田 毅, 白石 稔, 炭素, 投稿中
- 3) I. Mochida, Y. Takeshita, Y. Korai, H. Fujitsu and K. Takahashi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1**, 103 (1982)
- 4) E. Ota, S. Inoue, M. Horiguchi and S. Otani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 3400 (1979)
- 5) I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, H. Otsuka and S. Fujiyama, *Carbon* **26**, 843 (1988)
- 6) 岩崎 徹, 角南好彦, 杉本行廣, 炭素 **1988**[No. 134]149
- 7) 木村脩七, 安田榮一, 安田公一, 田辺靖博, 川村和郎, 稲垣道夫, 炭素 **1986**[No. 125]62
- 8) Y. Yamashita and K. Ouchi, *Carbon* **20**, 41 (1979)
- 9) 林 隆之, 徳光隆雄, 染料と薬品 **15**, 86 (1970)
- 10) 持田 勲, “炭素材の化学と工学” 朝倉書店 (1990) p. 164
- 11) 太田悦郎, “炭素素原料の有効利用Ⅳ” CPC研究会編 (1986) p. 47

1991年炭素材料学会2月セミナーテキスト頒布のご案内

B5版 50頁

1部 3,605円 (送料, 消費税込)

主 題: 地球環境と炭素材料

1. 炭素材の吸着特性と制御技術
堤 和男(豊橋技科大)
2. 活性コークスによる大気浄化技術
辻 和比古(三井鉱山㈱)
3. 水処理用活性炭の現状と今後の展開
大西寛二(三菱化成㈱)

主 題: 炭素材料の高度利用

4. 炭素繊維補強コンクリートの特性と建築物への適用現況
秋浜繁幸(㈱エフアールシー)
5. 自動車材料の現状と今後の展開
梶谷 幸(日本自動車研究所)
6. 航空宇宙の技術確信をねらった傾斜機能材料開発
新野正之(航空宇宙技術研究所)
上村誠一(日本石油㈱)
7. 炭素材料の超高温特性と評価技術
相馬 勲(大阪工業技術試験所)

ご希望の方は、書名、申込者名、所属、送付先住所、電話番号を明記の上、学会事務局まで書面にてお申込下さい。折り返し現品に納品書・請求書を添え発送いたします。

炭素材料学会事務局 〒113 東京都文京区湯島2-16-13 斉藤ビル