

Title	エアーブローイング反応によって生成したピッチの性状と構造
Author(s)	山口, 千春; 松好, 弘明; 水取, 重司; 馬場, 澄子; 熊谷, 治夫; 真田, 雄三
Citation	炭素, 1994(162), 78-83 https://doi.org/10.7209/tanso.1994.78
Issue Date	1994-05-28
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/79394
Rights	著作権は炭素材料学会にある、利用は著作権の範囲内に限られる
Туре	article
File Information	Tanso 162 78-83.pdf



エアーブローイング反応によって 生成したピッチの性状と構造

山口千春,松好弘明,水取重司*, 馬場澄子**,熊谷治夫***,真田雄三***

(平成5年12月7日受理)

Properties and Molecular Structure of Pitches Produced in Air-Blowing Reaction

Chiharu Yamaguchi, Hiroaki Matsuyoshi, Juji Mondori*, Sumiko Baba**, Haruo Kumagai*** and Yuzo Sanada***

Torishima Works, Osaka Gas Co., Ltd.; 5-11-151 Torishima, Konohana-ku, Osaka 554, Japan *Research & Development Center, Osaka Gas Co., Ltd.; 6-19-9 Torishima, Konohana-ku, Osaka 554, Japan **Fundamental Research Laboratories, Osaka Gas Co., Ltd.; 6-19-9 Torishima, Konohana-ku, Osaka 554, Japan ***Faculty of Engineering Hokkaido University; Nishi 8, Kita 13 Jyo, Kita-ku, Sapporo 060, Japan

In order to investigate the roles of oxygen, heat and distillation in air-blowing reaction, the polymerization of a coal tar pitch in oxygen reaction, heat-treated reaction and distillation were studied by observing the molecular structures of the material pitches and product pitches with NMR and ESR measurements. It was found that the oxygen reaction was most effective to raise the softening point of the product pitches. This can be mainly ascribed to the polymerization with biphenyl-type bonding and the suppression of the pyrolysis of material in the reaction. On the other hand, the heat-treated reaction without oxygen proceeded to the formation of larger peri-condensed aromatics which gave rise to anisotropy of pitches. The distillated pitch increased methylenic bonding between two aromatics in molecule which gave lower molecular orientation.

KEYWORDS: Coal tar, Isotropic pitch, Air-blowing reaction, NMR, ESR

大阪ガス(株)酉島製造所: 〒554 大阪市此花区酉島 5-11-151

- * 大阪ガス(株)開発研究所: 〒554 大阪市此花区酉島
 6-19-9
- ** 大阪ガス(株)基盤研究所: 〒554 大阪市此花区酉島 6-19-9
- *** 北海道大学工学部: 〒060 札幌市北区北13条西8

1.緒 言

石油系ピッチおよび石炭系ピッチの軟化点を高める方 法の一つとして空気を吹き込みつつピッチを加熱するエ アープローイング法がある。エアーブローイング法は, 熱処理あるいは蒸留等の方法と比較すると,生成ピッチ の収率が高いという利点が指摘されている^{1),2)}。また, エアーブローイング法では他の軟化点調整法では避ける ことが難しいビッチ中の異方性組織の発生がなく、等方 性組織のみからなるピッチを製造できることが知られて おり、汎用炭素繊維用ビッチ等の製造方法として用いら れている³⁰。

エアーブローイング反応では反応に酸素が関与するた め機構が複雑であり、さらに、同時に受ける熱処理の効 果および空気吹き込みによる系内の蒸気圧低下に基く蒸 留効果が混在する。したがって、生成ピッチの性状をコ ントロールするためには、エアーブローイング反応にお ける酸素、熱および蒸留の効果がピッチの構造変化に及 ほす影響を個々に把握する必要がある。

エアーブローイング反応におけるピッチの構造変化に ついては、NMR、IR等の測定から、原料ビッチ中のα位 の炭素が酸素に攻撃されて生成ピッチ中にカルボニル 基,エーテル基およびアルデヒド基が増加することが確 認されている^{4),5)}。また、LewisらはGPC分析および溶剤 分析等の結果より、エアーブローイング反応では酸素に より原料ピッチの脱水素反応が促進され、ビフェニル型 の結合により重合が進むことを、また、エアーブローイ ング反応前後の酸素分析値の比較から、生成ピッチ中へ の酸素の取り込みはほとんどないことを報告¹⁾してい る。しかし、これらの報告はいずれも比較的軟化点の低 い段階のエアーブローイングピッチの溶剤可溶分の解析 が主であり、より軟化点上昇の進んだ段階の溶剤不溶分 も含めた研究はこれまで行われていない。

著者らは、高軟化点で溶剤不溶分の多いピッチについ てESR、NMRスペクトルを測定し、その結果から分子構 造、分子量および分子運動性に関する情報が精度良く得 られることを報告した⁶⁾。本研究では前報の手法を用い て、エアーブローイング反応および種々の条件下で窒素 ブローイング反応したピッチの構造の相違を検討し、重 合形態の違いを明らかにした。得られた結果から、ピッ チ分子の重合反応における酸素、熱、圧力の効果を明ら かにし、エアーブローイング反応での反応条件と生成 ピッチの性状との関係について検討を加えた。

2.実験

2.1 ピッチの調製

コールタールを加圧濾過し、コールタール中の固形分 を除去後、真空蒸留により軟化点(SP)を80℃に調節した ピッチを原料とした。酸素、熱および蒸留の効果を明ら かにするため原料ピッチについて以下の条件で反応を 行った。加圧下での窒素プローイング反応(Run2)を基準 とし、酸素の効果は基準条件から吹き込みガスのみを空 気に変えたエアープローイング反応(Run1)、熱の効果は

Table 1 Reaction conditions.

Run No.	Temp. (°C)	Press. (MPa)	Gas	Flow rate (Nl/min)
1 Air-blowing	330	1.6	Air	5
2 N ₂ -blowing	330	1.6	N_2	5
3 N_2 -blowing	330	0.1	$\tilde{N_2}$	5
4 N_2 -blowing	330	0.02	$\tilde{N_2}$	5
5 N_2 -blowing	430	1.6	N_2^2	5

反応温度を430℃に変えた高温加圧窒素プローイング反応(Run5),蒸留の効果は反応圧力のみを大気圧および減 圧に変えた常圧および減圧窒素プローイング反応(Run3, 4)によりそれぞれ評価した。反応条件をTable 1に示した。

2.2 分析

各反応後のピッチについて,軟化点測定(Mettler法), 溶剤分析(JIS法),反射偏光顕微鏡観察(ライツ社製オル ソルックス,直交ニコル下),元素分析および酸素分析 (パーキンエルマー社製2400CHNコーダー)を行った。

固体¹H-NMRスペクトルによるスピンー格子緩和時間 (T₁)の測定は、日本電子製GX-270スペクトロメーターを 用い、常温、常圧の条件下で、180[°] - τ - 90[°]法、パル ス幅5.7µsecの条件により行なった。測定用試料調製法の 詳細は既報⁶に準じて行った。

溶融状態での¹³C-NMRスペクトルの測定は以下の手順 で行った。ピッチとキノリンを1:1の重量比で混合後, 緩和剤としてアセチルアセトンクロム塩を混合物全体に 対しておおよそ0.5mol%添加したものを試料とした。測 定は日本電子製 GX-270 スペクトロメーターを用い, 170℃の温度で行った。得られたスペクトルの芳香族シ グナル中のキノリンに由来する部分を計算により除去 し,各シグナルの面積比から芳香族炭素,側鎖メチル炭 素,2つの芳香環に挟まれたメチレン炭素である架橋炭 素および環状のメチレン炭素であるナフテン炭素の成分 比を求めた。

ESR スペクトルの測定はブルッカー製ESP300Eスペク トロメーターを用い,常温で1.3mPa以下の減圧下で,共 鳴周波数9.65GHz,マイクロ波パワー0.03mW,掃引幅 10mTの条件で行った。また,マイクロ波出力を6*10⁻⁴ mWから200mWまで変化させESRスペクトルの飽和挙動 を観察し,スペクトルのピーク強度が極大となるマイク ロ波出力(P_{mat})を求めた。

3. 結果および考察

3.1 ピッチの軟化点および組成の変化

各反応によるピッチの軟化点の変化を Fig.1 に示した。また、原料および反応後のピッチ中の各溶媒可溶・

- 79 -

不溶成分の収率,等方性組織の割合,C/H元素比,酸素 分析値をTable 2に示した。基準とした加圧窒素ブロー イング反応(Run2)では生成ピッチの軟化点はほとんど変 化しなかった。また,各成分の収率およびC/H原子比, 酸素量の変化も僅かであり,異方性組織の発達も認めら れなかった。より高い反応温度で加圧窒素ブローイング 反応を行った場合(Run5),熱の効果として軟化点が僅か に上昇したが,同時に異方性組織の生成が認められた。



Fig.1 Change in the softening point of pitches with reaction time.

反応後のピッチの全収率(Total)はRun2の場合と同程度

であるが、重質成分であるキノリン不溶分(QI)およびキ ノリン可溶-ベンゼン不溶分(QS-BI)の収率の増加が認 められた。常圧および減圧窒素ブローイング反応(Run3. 4)の場合、反応圧力の低下に伴い軟化点は上昇したが、 異方性組織の発達は認められなかった。反応後のピッチ の収率はすべての成分で大幅に減少していることから, この軟化点上昇は反応圧の低下による蒸留効果による結 果と考えられる。エアーブローイング反応の場合、異方 性組織の発達を伴わずに軟化点は短時間で速やかに上昇 した。ピッチ全体の収率の減少は7%程度であり、重質 成分(OI成分)の増加と軽質成分であるベンゼン可溶-ア セトン不溶成分(BS-AcI), アセトン可溶成分(AcS)の急 速な減少が認められた。これらの軟化点上昇および重質 成分の増加は酸素による効果と考えられる。また、QS-BI成分は反応時間90分前後で極大値をとりそれ以降減 少していることから、軽質成分から重質成分へ移行する 際の中間生成物と考えられる。

以上の結果より,エアーブローイング反応の場合,酸素の効果により異方性組織の発生を伴わずにピッチの軟 化点上昇が可能であることが確認された。また,今回基 準とした加圧窒素ブローイング反応ではピッチの軟化 点,組成は大きく変化しないこと,熱の効果では軟化点 は上昇せず異方性組織が発生すること,常圧または減圧 下で窒素ブローイングした場合,蒸留の効果により軟化 点はある程度上昇するが,軽質分の系外留出により収率 が著しく低下することが確認された。

3.2 構造の変化

Fig.2に¹³C-NMRスペクトルより求めた原料および反

Run No.	Reaction	Yield(wt%)				C/H	0	Isotropic	
	time(min)	Total	QI	QS-BI	BS-AcI	AcS	- (-)	(wt%)	content(%)
Original	0	100	0.0	18.3	22.6	59.1	1.67	2.2	100
1	90 180 280	96.5 95.0 93.4	16.3 36.2 44.2	29.9 15.2 12.7	7.8 3.2 3.7	42.5 40.4 32.8	2.02 2.05 2.11	- - 2.4	100 100 100
2	180 280	- 98.3	- 1.0	20.5	- 18.9	- 57.9	1.85 1.86	- 1.8	100 100
3	180 280	- 56.3	- 0.1	- 12.9	- 6.9	- 36.5	1.93 1.94	- 1.3	100 100
4	180 280	- 46.5	- 0.1	11.2	- 6.6	28.5	1.90 1.96	- 1.1	100 100
5	180 280	99.0 98.3	6.3 9.9	27.3 25.7	13.2 12.4	52.3 50.3	1.88 1.92	- 1.5	98 80

Table 2 Yield and analytical data of pitches.

QI: Quinoline Insoluble; QS-BI: Quinoline Soluble-Benzene Insoluble;

BS-AcI: Benzene Soluble-Acetone Insoluble; AcS: Acetone Soluble.

応後のピッチ中の側鎖炭素、架橋炭素、ナフテン炭素の 割合と軟化点の関係を示した。基準とした加圧窒素ブ ローイング反応(Run2)では軟化点,組成等の変化は認め られなかったが、化学構造は反応により変化し、原料 ピッチに比べ側鎖炭素,架橋炭素は減少,ナフテン炭素 は増加した。架橋炭素が反応により減少していることか ら, Run2の反応温度(330℃)で既に多環芳香族化合物間 の架橋構造の開裂等の熱分解反応が進行しているものと 考えられる。より高い温度で窒素ブローイング反応した 場合 (Run5), 架橋炭素は Run2 よりもさらに減少した が、側鎖炭素およびナフテン炭素はRun2の場合とは逆 にそれぞれ増加および減少した。反応温度の上昇により ピッチの反応機構がどの様に変化したのかは現在のとこ ろ明かではないが、反応後QI, QS-BIの重質成分が増加 していることから、Run5の反応温度(430℃)では熱分解 反応に加えて重縮合、脱水素、水素移行等の炭化反応が 起こっており、生成ピッチの構造が変化したものと推察 される。常圧または減圧下で窒素ブローイングした場合 (Run3, 4), 側鎖炭素, ナフテン炭素はRun2に比べ僅か に減少するのみであるが、架橋炭素は軟化点の上昇に伴 い大幅に増加した。Run3,4は反応温度がRun2と同じで あることから、反応機構に大きな相違があるとは考えら れない。また, Run3,4では反応後のピッチ全体の収率 および各成分の収率が大きく減少していることから、反 応後のピッチの性状および構造の変化は主として蒸留の

効果によるものと考えられる。コールタールビッチ分子 は一般にアルキル側鎖やナフテン環構造を有する多環芳 香族化合物が単独または数個架橋した形で存在するもの と考えられる。常圧および減圧窒素ブローイング反応で は架橋構造の少ない低沸点化合物や熱分解により生成し た化合物が蒸留効果により速やかに系外に留出するた め,結果としてピッチ中の架橋炭素の割合が増加したも のと推察される。エアーブローイング反応では側鎖炭 素,架橋炭素,ナフテン炭素の全てが軟化点の上昇にと もない減少していることから,エアーブローイング反応 による軟化点の上昇は脂肪族構造の脱離を伴い進行して いるものと推察される。

以上の結果より,エアーブローイング反応および常 圧,減圧窒素ブローイング反応は酸素および蒸留の効果 により共にピッチの軟化点を上昇させるが,両者の反応 機構は大きく異なっており常圧,減圧窒素ブローイング 反応では反応後のピッチの架橋炭素は増大するが,エ アーブローイング反応では逆に減少することが明らかと なった。また,基準とした加圧窒素ブローイング反応お よび高温加圧窒素ブローイング反応によっても架橋炭素 は減少するが,軟化点の上昇には寄与しないことが明か となった。

3.3 分子の運動性の変化

固体¹H-NMRスペクトルより求めたスピンー格子緩和 時間(T_1)と軟化点の関係を**Fig.3**に示した。また, ESRス ペクトルのピーク間ライン幅と軟化点の関係を**Fig.4**に,



Fig.2 The variation of chemical structure of pitches with softening point.



Fig.3 The variation of proton spin-lattice relaxation time (T_1) of pitches with softening point.

ESR スペクトルのピーク強度が極大となるマイクロ波出 力(P_{max})と軟化点の関係をFig.5 にそれぞれ示した。T₁ は水素原子を含む分子の運動性を表すパラメータであ り、その増加は分子の運動性の増大を示す⁷⁾⁻¹¹⁾。ESRス ペクトルのピーク間ライン幅(ΔH_{msl})は電子スピンを含む



Fig.4 The variation of peak-to-peak line-width(ΔH_{msl}) of pitches with softening point.



Fig.5 The variation of P_{max} of pitches with softening point.

分子の運動性を表すパラメータであり、ライン幅を支配 する要因としては電子スピン同志、または電子スピンと 水素の核スピンとの双極子相互作用、スピンースピン相 互作用、電子スピンの交換による相互作用等が上げられ る¹²⁻¹⁹)。ピッチ等の多環芳香族化合物の場合、ライン幅 の減少は水素原子の減少による双極子相互作用の減少、 多環芳香族分子内および分子間でのスピン交換による相 互作用の結果と考えられている。Pmaxもピーク間ライ ン幅と同様に電子スピンを含む分子の運動性を表すパラ メータであり、分子の運動性が増大した場合、P_{max}は減 少する。また、ピッチ等の混合物の場合にはP_{max}は減定 しているスピン系の均一性(Homogeneity)の度合いを示 すパラメータでもあり^{17),18}、スピン系がより不均一なも のに変化するとP_{max}は増加し、最終的には飽和挙動を示 さなくなる。

今回基準とした加圧窒素ブローイング反応(Run2)では 反応後のピッチのT₁は原料に比べ増加したが、ΔH_{msl}お よび P_{max} は大きな変化を示さなかった。 T_1 の増加は熱分 解等によりピッチ分子が低分子化しその運動性が増加し た結果と考えられ, ΔH_{msl}が大きく変化していないこと から芳香族環構造は変化していないものと推察される。 高温加圧窒素プローイング反応(Run5)の場合,熱の効果 によりT₁はRun2よりも僅かに増加したが、ΔH_{msl}は大き く減少し、P_{max}は著しく増加した。P_{max}の値は分子の運 動性が増加しているにもかかわらず増加しており、これ はピッチ中のスピン系が不均一な状態へと変化したこと を示している。反応後のピッチ中に異方性組織が発生し ていることから、このスピン系の変化は反応によりピッ チ中に生成した多環芳香族分子が一定の配向性を有する 分子集団を形成した結果と考えられる。この結果から ΔH_{msl}の減少は芳香族環構造の発達を示すものと考えら れ,反応によりQI等の重質成分が生成した結果と一致す る。

常圧および減圧窒素プローイング反応(Run3, 4)では 軟化点の上昇にともないT₁は減少した。これは、ピッチ 中に本来含まれる低沸点成分や熱分解により生成した低 沸点成分が蒸留の効果により系外に留出し、運動性の低 い成分が系内に残留した結果と考えられる。ムH_{msl} は Run2と比較して僅かに増加する程度であり、本反応では Run2と同様に芳香族環構造は変化していないものと考え られる。また、P_{max}の値は軟化点上昇により増加した。 このP_{max}の増加はΔH_{msl}の変化より芳香族環の発達が認 められないこと、3.2で述べたように軟化点の上昇にと もない架橋炭素が増加することから、スピン系の均一性 の低下によるものではなく分子の運動性の低下によるも のと推察される。エアープローイング反応(Run1)の場 1994 [No.162]

合, T₁は軟化点の上昇にともない急速に減少した。ま た、ΔH_{msl}およびP_{max}の値はRun5の場合と同程度まで減 少および増加した。しかし,反応後のピッチ中に異方性 組織の発達は認められないことから、Run1のΔH_{ms1}およ びPmaxの変化はRun5とは異なった機構で進行するもの と考えられる。先に述べたように AHmsl は芳香族環構造 の発達だけではなく水素原子の減少によっても減少す る。Run1の場合, Fig.2に示したように脂肪族構造が急 速に減少しており、Table 2に示したC/H原子比の値も Run5に比べ大きくなっていることから、 ΔH_{msl} の減少は 水素原子の減少の影響を強く受けているものと推察され る。Pmarの変化にはRun3,4の場合と同じく分子の運動 性の低下による影響も含まれていると考えられ、スピン 系の不均一化によるPmaxの増加はRun5よりも小さいも のと考えられる。以上で述べてきたようにエアーブロー イング反応では、芳香族環構造を発達させることなし に, 脂肪族構造を減少させるという一見矛盾した変化が 進行している。このような構造変化を可能とする反応と しては芳香族間のビフェニル結合の生成が考えられる。 エアーブローイング反応では酸素の効果により脂肪族構 造が脱離するとともに芳香族化合物間のビフェニル結合 の生成による高分子化が進行し、その結果として異方性 組織を発生させること無しに軟化点を速やかに上昇する ものと推察される。

4. 結 論

エアーブローイング反応における酸素,熱および蒸留 の効果によるピッチ性状および構造変化の特徴を把握す ることにより以下のことが明らかになった。

1) 酸素の効果

他の効果と比較してピッチの急激な軟化点上昇を引き起 こすことが確認できた。ESR, NMRスペクトル測定の結 果より,エアーブローイング反応においては主として, 酸素による脂肪族構造の脱離と,芳香族間のビフェニル 結合の生成等により反応が進行するため,異方性組織を 発達させることなく速やかに軟化点が上昇するものと考 えられる。

2) 熱の効果

熱の効果は芳香族環構造の発達による異方性組織の生成 に対して顕著であり,軟化点の上昇には有効ではないこ とが確認された。

3) 蒸留の効果

蒸留の効果は低沸点化合物および熱分解生成物の系外へ の留出であり,軟化点上昇には効果があるが収率が著し く低下する。反応生成物は架橋炭素により重合した分子 構造を有するため芳香族環構造の発達が押さえられてお り,より等方的な組織のピッチの生成が可能である。

文 献

- 1) J. B. Barr and I. C. Lewis, Carbon 16 (1978) 439-444.
- 崔在薰,熊谷治夫,横山 晋,真田雄三,第19回炭 素材料学会年会,京都 (1992), 1B01.
- 3) 松村雄次,石油学会誌 30 (1987) 291-299.
- F. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Page and W. Matreyek, J. Polymer Sci. XVI (1955) 101-120.
- 5) 澤真理子,西澤節,高橋知二,小松信行,嶋崎勝 乗,第13回炭素材料学会年会,筑波(1986),1A02.
- 6) 山口千春,水取重司,馬場澄子,熊谷治夫,真田雄 三,アロマティックス 44 (1992) 17-23.
- 7) 横野哲朗, 燃料協会誌 64 (1985) 885-895.
- 8) T. Yokono and Y. Sanada, Fuel 57 (1978) 334-336.
- K. Miyazawa, T. Yokono, Y. Sanada and H. Marsh, Fuel 58 (1979) 691-692.
- T. Yokono, K. Miyazawa, Y. Sanada and H. Marsh, Fuel 58 (1979) 896-897.
- 横野哲朗,野村安夫,小沢 広,真田雄三,石油学 会誌 26 (1983) 293-297.
- 12) 金子友彦, 横野哲朗, 真田雄三, 炭素 1991 [No. 149] 225-230.
- 13) 坂輪光弘, 燃料協会誌 64 (1985) 897-910.
- 14) 豊田貞治, 資源技術試験所報告 74 (1964) 35-45.
- 15) 相馬純吉, 燃料協会誌 48 (1969) 274-285.
- 16) T. Kaneko, L. E. Henao, T. Yokono, T. Ehara and Y. Sanada, J. Mat. Sci. Letters **9** (1990) 351-352.
- 17) L. S. Singer, I. C. Lewis, D. M. Riffle and D. C. Doetschman, J. Phys. Chem. 91 (1987) 2408-2415.
- 18) D. C. Doetschman, D. Mustafi and L. S. Singer, J. Phys. Chem. 92 (1988) 3663-3669.
- 19) A. Jeunet, B. Nickel and A. Rassat, *Fuel* 68 (1989) 883-889.