

Title	ESRを用いたエアーブロンピッチの特性評価
Author(s)	崔, 在薫; 熊谷, 治夫; 真田, 雄三
Citation	炭素, 1995(167), 108-115 https://doi.org/10.7209/tanso.1995.108
Issue Date	1995-05-20
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/79395
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 167 108-115.pdf





ESR を用いたエアーブロンピッチの特性評価

崔 在薫,熊谷治夫,真田雄三

(平成6年10月31日受理)

Characterization of Air Blown Pitches with ESR

Jae Hoon Choi, Haruo Kumagai and Yuzo Sanada

Center for Advanced Research of Energy Technology, Hokkaido University, N-13, W-8, Sapporo 060, Japan

Reactions of coal tar and petroleum pitches with air blowing process for carbon fiber precursors were investigated. Air and nitrogen blown pitches were divided into several fractions with solvent extraction. The fractions were characterized with electron spin resonance (ESR). Structural features of the pitches were well represented by the ESR parameters, such as spin concentration (Ns), shapes of spectra, and peak-to-peak linewidth (Δ Hpp) which had good relationships with molecular weight, the size of condensed aromatic ring, and hydrogen contents. It is supposed that coal tar pitch was much sensitive to air blowing process rather than that of petroleum pitch. Development of polycondenced structure at the stage of mesophase transformation was restricted in the air blowing process.

KEYWORDS : Air-blowing reaction, Coal tar pitch, Petroleum pitch, ESR (electron spin resonance)

1. 序 論

汎用炭素繊維 (GPCF) 用のプリカーサーピッチの調製には エアーブロイング反応が応用されている。これは通常の蒸留 法に比べ軟化点が高いピッチが高収率で製造できるからであ る。さらに得られたエアーブロンピッチは光学的に等方性組 織のみから成っている^{1).2)}。炭化水素化合物の混合物であるピ ッチ類を熱処理すると脱水素,脱アルキル化,重合,芳香族化 等の極めて複雑な化学反応が同時に起きている。エアーブロ イング反応は上記の反応に加え,酸素の導入によりピッチの脱 水素化反応が促進され高分子化が加速される特徴がある³⁾。著 者らはエアーブロイング反応におけるピッチ中のトルエン不 溶分 (TI)の生成速度が同一条件下での窒素ブロイング反応 に比べ極めて速いことを報告した⁴⁾。

北海道大学エネルギー先端工学研究センター:〒060 札 幌市北区北13条西8丁目

エアーブロイングにおけるピッチの高分子化反応機構お よび化学構造の変化に関する研究も行われてきた。Lewis らはESR を用い種々の多環芳香族化合物の酸化機構を検討 した結果、反応中間体としてのAryloxy ラジカルが存在す ること、この中間体が高分子化反応の進行に主な役割をす ることを報告している5)。また、Zengらは13C-NMRを用い た研究の結果より、原料ピッチの化学構造によってエアー ブロンピッチ中のラジカルの重合反応機構が相違すること を明らかにしているの。一般に、エアーブロイングによるピ ッチの化学構造変化の特徴として^IH-NMR からα位水素量 の減少が著しいことリーフ, IR からはカルボニル基のピーク (C=O) が新しく現れることなどが知られている^(), 7)。しか し、元素分析によるエアーブロンピッチ中の酸素量の増加 値はごくわずかであることから.反応中に導入される酸素 はピッチ構成分子の高分子化を促進させるがピッチ分子と 結合しないといわれている3)。

一方, ESR スペクトルは高分子量で溶剤不溶の成分を含む

ピッチに関して有用な情報を与える。室温および高温ESR から求められるスピン濃度,スペクトルのピーク間幅 (ΔHpp)および飽和現象などのパラメータを用い,直接にピ ッチ類をキャラクタリゼーションしようとする試みが多く行 われている^{81,15)}。しかし,エアーブロンピッチに関する研究 は極めて少ない²⁾。本研究ではピッチ中のTIを用いて熱処理 に伴うピッチの高分子化程度の尺度として設定し,ピッチ中 のTI含量が同程度になるように原料ピッチを空気または窒 素プロイングした。得られたピッチを溶剤分別した後,各々 の溶剤分別物についてESRを測定し,エアーブロイングに おけるピッチ類の化学構造変化の特徴を検討した。

2.実験

2.1 原料ピッチ

用いた原料ピッチは 一次QI (キノリン不溶分) を取り 除いたコールタールピッチ (KCTP) および石油ピッチ (PP) である。両ピッチの分析値をTable 1 に示した。

2.2 ブロンピッチの調製

5gの原料ピッチをパイレックス製ガラスチューブに入 れ、昇温速度80K/min、反応温度633Kの条件で空気または 窒素流量500ml/minで吹き込み、エアーおよび窒素ブロン ピッチをそれぞれ調製した。ブロンピッチ中のTI含量が約 65wt%位になるように保持時間を調節した。反応器の概略 および詳細実験手法は既報16)に準じた。

2.3 溶剤分別および平均分子量の測定

原料および生成ピッチはn-ヘキサン,トルエン,ピリジ ンを用いて溶媒分別し,ヘキサン不溶分ートルエン可溶分 (HI-TS),トルエン不溶分ーピリジン可溶分 (TI-PS),ピ リジン不溶分 (PI)の各フラクションを求めた。溶剤分別 法の詳細は既報¹⁶⁾に準じ,各溶剤分別物中のHI-TSとTI-PS成分はピリジンを溶媒としVPO法により平均分子量を 求めた。

2.4 分析

各溶剤分別物の化学構造の特徴はFT-IR (Nicolet 社製, 5DX-S)を用い拡散反射法で評価した。ESR (Varian 社 製,E-109B)の測定は,試料を1.3~0.13mPaに減圧し室温 で行った。測定条件は共鳴周波数9.3GHz,マイクロ波パワ -0.2mW, 掃引時間2minであり,スピン濃度(Ns/g),ス ペクトルのピーク間幅(Δ Hpp)を求めた。スピン濃度を求 めるにあたっては標準物質であるDPPH(1,1,-diphenyl-2picrylhydrazyl)を用いた。Ns/g 値と平均分子量より1モ ル当たりのスピン量,モルスピン濃度(Ns/mol)を求めた。

3. 結 果

3.1 エアーおよび窒素ブロンピッチの調製特性 各反応後に得られたピッチの重量変化、すなわちピッチ

Items	C/H	Ns ^a	Solubilities (wt%)			
Sample	ratio	(10 ¹⁸ spins/g)	HS⁵	HI-TS ^c	TI-PS ^d	PIe
KCTP (K) ^f	1.78	3.10	28.1	52.4	17.5	
PP (P) ^g	1.44	2.10	29.6	52.5	14.9	3.0

Table 1 Properties of raw pitches.

a) spin concentration of whole pitch, b) n-hexane soluble,

c) n-hexane insoluble-toluene soluble, d) toluene insoluble-pyridine soluble,

e) pyridine insoluble, f) coal tar pitch, g) petroleum pitch

Table 2 Preparation conditions and TI contents of the air and nitrogen blown pitches.

Sample ^a	Gas	HTT ^b	Soaking	Yield	Texture ^c	TId	PIe	YTIf
		(K)	Time (min)	(wt%)		(wt%)	(wt%)	(wt%)
KA	Air	633	30	79.4	I	67.5	49.6	53.6
KN	N2	633	540	45.2	А	66.5	41.2	30.1
PA	Air	633	60	72.8	Ι	65.2	46.2	47.5
PN	N2	633	1800	50.6	Α	60.2	36.6	30.5

a) KA : air blown KCTP, KN : nitrogen blown KCTP, PA : air blown PP, PN : nitrogen blown PP, b) heat treatment temperature, c) optical texture : 'I' denotes isotropic and 'A' indicates anisotropic mesophase spheres are contained. d) toluene insoluble on the basis of the blown pitch, e) pyridine insoluble on the basis of the blown pitch, f) yield of toluene insoluble on the basis of raw pitch

Sample ^b Fraction	KR	KA365	KN365	PR	PA365	
HI-TS (A) ^c	510	470	620	810	760	890
TI-PS (B) ^d	1940	1080	1380	4220	1960	
B/A ratio	3.8	2.3	2.3	5.2	2.5	2.4

Table 3 Molecular weight distribution^a of the fractionated pitches for raw and the blown pitches.

a) measured by VPO with pyridine solution, b) KR : raw KCTP, KA : air blown KCTP, KN : nitrogen blown KCTP, PR : raw PP, PA : air blown PP, PN : nitrogen blown PP,

c) n-hexane insoluble-toluene soluble, d) toluene insoluble-pyridine soluble

の収率とTI, PI含量をTable 2に示した。全体的にピッチ 中のTI含量は約65~67wt%に揃えてある。PIに関してはエ アーブロンピッチが窒素ブロンピッチよりも大きな値を有 している。しかし, TI生成速度を表す保持時間には大きな 差があり,熱反応の効果のみの窒素ブロイングに比べエア ーブロイングの方がさらに短時間でTI含量が高くなること がわかる。また,原料ピッチからTIの調製収率(YTI)もエ アーブロイングの方が窒素より20wt%位高い値を示してい る。エアーブロイング反応ではピッチ中の低分子成分の高 分子化が促進され高い調製収率を示していると考えられる。

同一のTI含有量のピッチを調製するにあたってコールタ ールピッチが石油ピッチより保持時間が短かくてすむこと は前者は後者に比べて高分子化反応が容易に進行する構造 を有しているからといえよう。Table 1 に示したように両 ピッチ間の溶剤分別物の割合分布の差はほとんどないが, コールタールピッチは石油ピッチよりスピン濃度が高い。 スピン濃度は芳香族環構造の発達の程度と関連していると 考えられるので,ピッチの反応性の一指標として表示する ことができる。Table 2に示すようにエアーブロンピッチ はすべて光学的等方性で,窒素ブロンピッチは3~5μmの 大きさの異方性の球体が生成されているのが偏光顕微鏡観 察で確認された。

3.2 溶剤分別したフラクションの平均分子量の変化

Table 3に各反応から得られたピッチの溶剤分別物の平 均分子量の変化を示した。HI-TSとTI-PSの両フラクショ ンの平均分子量については、コールタールピッチの分子量 は石油ピッチより小さく、また同ピッチ種ではエアーブロ ンピッチの分子量の方が窒素ブロンのそれより常に小さい。 特に、TI-PS フラクションは、エアーまたは窒素ブロンピッ チともに、原料ピッチに比べ分子量が約半減している。原 料ピッチ中のTI-PS はミセル構造を形成し見掛けの分子量 が大きく求められる¹⁷⁾。このミセル構造が熱処理中に破壊 されることによって分子量が減少した可能性がある¹⁴⁾。同 時に、各熱処理反応に伴いピッチ中の低分子成分が重合し て高分子成分に転換する動的変化、つまり HI-TS 成分の重 合生成物がTI-PS に、またTI-PS はPI 成分になる逐次的な 反応も起こっていることを考慮する必要がある。表中の B/A 比から各ピッチのTI-PS 成分は、HI-TS 分子がほぼ2~ 3 量体重合して新しく形成されることと推測される。

3.3 FT-IR による構造分析

Fig.1 は各ピッチの溶剤分別物の中で代表的にHI-TS成 分の赤外線吸収スペクトルを示す。コールタールピッチは 芳香族CHの伸縮振動によるピーク(3050cm⁻¹)の強度に 比べ脂肪族CHの伸縮振動によるピーク(2920cm⁻¹)の強 度が極めて低い(a)。また、芳香族CHの面外変角振動を表 すピークの中で4個の隣接した水素によるピーク(752cm⁻¹) の強度が孤立した水素によるもの(876cm⁻¹)よりかなり大 きい。石油ピッチの場合は脂肪族CHの伸縮振動ピークの 強度がかなり大きく、芳香族CHの面外変角振動ピークの中 で孤立した水素によるピークも相対的に大きくなっている ことから芳香族環に脂肪族側鎖がより多く付いていること が推測できる(d)。

エアーブロイングによって両ピッチともにカルボニル基 (C=O)の伸縮振動ピーク(1700cm⁻¹)が新しく表れている (b, e)。また、コールタールピッチ(b)は窒素ブロンピッ チ(c)より脂肪族CHのピーク強度減少が顕著である。エ アーブロンした石油ピッチ(e)も窒素ブロイングしたもの (f)より脂肪族CHのピーク強度がやや小さくなっているも のの相当のアルキル側鎖が残存している。これはエアーブ ロイングによる両ピッチの脱アルキル化反応に違いがある のではないかと考えられる。コールタールピッチ、石油ピ ッチの芳香族CHの面外変角振動のピーク強度差は特徴的 であるが脱アルキル化に伴う芳香族環構造の変化が(a~ c)、(d~f)でそれぞれ大きい変化が認められないことから 重合反応機構を議論することは困難である。

3.4 ESR パラメータの変化

3.4.1 スピン濃度

Fig.2は各フラクションの平均分子量に対してESRスペクトルから求めたスピン濃度の変化を示したものである。 **Fig.2**(a)に示したように各フラクションの1グラム当たりのスピン濃度Ns/g値は平均分子量の増加に伴い増加している。各ピッチのHI-TSフラクションがNs \Rightarrow 10¹⁸のオーダ



Fig.1 FT-IR spectra for the HI-TS fractions of the raw, air and nitrogen blown pitches prepared from coal tar and petroleum pitches;

a : KR, b : KA, c : KN, d : PR, e : PA, f : PN

ーであるがTI-PS フラクションではNs ≒10¹⁹とスピン濃度の1桁の上昇が見られる。

本実験では平均分子量の測定が可能なHI-TS およびTI-PS フラクションに対しては、各フラクションのモル質量当 たりのスピン濃度,モルスピン濃度 (Ns/mol)を算出した。 その結果をFig.2(b)に示す。ここでは高分子量成分は低 分子量の方よりモルスピン濃度が一層高くなっており*,全 体的な変化傾向にはFig.2(a)と同じようにモルスピン濃 度も平均分子量と高い相関性を持っている。分子量の増加 に対するスピン濃度の変化をNs/gまたはNs/molで表した 場合,コールタールピッチは同分子量の石油ピッチよりス ピン濃度が大きい。一般にピッチ中のスピン濃度はピッチ の分子量と分子構造に依存し、分子量が大きく多環芳香族 構造が発達するほどスピンは共鳴安定し易くなるからその 存在確率も高くなる^{9).13)}。つまり, Fig.1のIR スペクトル 結果から述べたようにコールタールピッチは石油ピッチよ り芳香族性が高い化学構造をもっているのでスピン濃度も 高い状態で比較的安定に存在することができるのであろう。

[注] *:一般に石炭,有機溶剤に対して不溶成分の占め る割合が高いピッチでは分子量の測定は不可能なので,試 料中のスピン濃度 (Ns)を1g当たりのスピン濃度 (Ns/g) で表さざるを得ない。この場合,高分子量成分について, Ns/gによる表示では低分子量成分に比べ見掛けの値は小さ くなることもあり得る。



Fig.2 Relationships between average molecular weight (Mw) and spin concentration (Ns/g : a), and mol spin concentration (Ns/mol : b) for the fractionated pitches;
KR : ×, KA : ○, KN : ●, PR : +, PA : △, PN : ▲

Fig.3はブロンピッチのNs/gとC/H比との関係を示した ものである。一般にC/H比の高いKCTPでも、C/H比の低 いPPについてもPIフラクションのNsは2×10¹⁹以上、HI-TSは3×10¹⁸以下であり、TI-PSはその中間にプロットさ れている。Nsは溶剤分別特性と深く関わりあっていると言 えよう。

3.4.2 スペクトルのピーク間幅 (△Hpp)

ESRの測定は十分な減圧状態で,スピン濃度が最も低い HI-TS フラクションについてもスペクトルが飽和の危険性 のないマイクロ波の出力条件で行ったので,吸着酸素また は飽和によるスペクトルの広幅化の影響はないと思われる。 ΔHppは測定対象のスピンとその周辺の環境との相互作用 を表す因子であり,ΔHpp値の変化からスピンの周りの化学 種と構造に関する情報が得られる。一般にΔHppの値より, スピンの緩和機構の影響が論ぜられる^{18).19)}。ピッチ類の場 合は,(1)スピンと周りの芳香族水素および脂肪族水素と の相互作用,(2)スピン同士の相互作用,(3)スピンまた はスピンを持つ分子の運動性などがΔHpp変化に寄与する 主な因子として挙げられる^{2).8)}。

Fig.4 (a) には Δ Hppを分子量に対してプロットした。 HI-TSの分子量は1000以下, TI-PSのそれは1000以上と みられるが Δ HppとMwとの間には後述のようにC/H比の ような明確な相関はみられなかった。**Fig.4** (b) は各フラ クションのC/H原子比に対するESR スペクトルのピーク間



Fig.3 Relationships between C/H atmic ratio an spin concentration (Ns/g) for the fractionated pitches;
KR : ×, KA : ○, KN : ●, PR : +, PA : △, PN : ▲

幅(ΔHpp)の変化を表したものである。分子量が小さい HI-TS フラクションが最も大きいΔHppを与えている。溶 剤分別した各フラクションのΔHpp値とC/H比との関係は、 コールタールピッチと石油ピッチ、各々の原料ピッチ毎に



Fig.4 Relationships between peak-to-peak linewidth (ΔHpp) and average molecular weight (Mw : a), and C/H atomic ratio (b) for the solventfractionated coal tar (KCTP) and petroleum (PP) pitches;

 $KR : \times, KA : \bigcirc, KN : •, PR : +, PA : \triangle, PN : \blacktriangle$

各々一本の特性曲線で整理できる。HI-TS, TI-PS, PIと C/H比が増加し高分子化, 重合が進行するにつれて Δ Hpp は単調に小さくなっていくことが図から明らかである。各 ピッチのC/H比の増加, すなわち水素の割合の減少に伴う Δ Hpp値の減少は, スピンと水素との相互作用 (hyperfine interaction)が Δ Hppの変化に強い影響を及ぼしているこ とを示唆している。コールタールピッチは石油ピッチより 高いC/H比を表しているにもかかわらず石油ピッチの Δ Hpp値の減少曲線の延長上に乗っていない。この理由はピッ チの構造が明確でないので深い考察はできない。

また,石油ピッチの各々のフラクションについてのΔHpp 値はエアーブロンピッチが窒素ブロンピッチに比べやや増 大している。エアーブロンコールタールピッチは窒素ブロ ンピッチに比ベΔHpp値が若干小さくなっており,両者は 対照的である。このことはエアーブロンピッチの化学結合 の特徴に差があることを示唆している。スピンが水素との 相互作用が少ない状態で存在している可能性,スピン同士 の相互作用,高分子化による分子の運動性の低下などの影 響を併せて考慮する必要があろう。

Fig.5 にスピン濃度 (Ns/g) の変化に対する Δ Hppの変化 を示した。一般にスピン同士の相互作用はお互いの距離の3 乗に逆比例しており、スピン同士の距離が少しでも短かく なればスピン間の相互作用はより強くなりスピン-スピン 緩和時間 (T₂)の減少すなわち Δ Hpp は大きくなる¹⁸⁾。他

方スピン濃度の増大につれてスピン同士の交換が起こり △Hppを小さくする効果もあろう。Table. 3 で示したよう にエアーおよび窒素ブロンピッチのHI-TS からTI-PS フラ クションでの分子量増加率が2~3倍にすぎないのに比べそ のスピン濃度(Ns/g)の増加率は1桁の上昇を伴う。モル スピン濃度(Ns/mol)でみると増加率は更に高くなる。つ まり、スピン濃度が大きくなればスピン同士の相互作用も 強くなり、特に、スピン濃度が大きく水素割合が少ないコ ールタールピッチ試料ではスピン間の相互作用の影響も無 視できないかも知れない。いずれにしてもFig.5に示したよ うに、コールタールピッチと石油ピッチともにスピン濃度 が高くなるにつれ A Hpp は狭くなっているので、スピン同 士の交換による効果がより優先すると言えよう。ΔHpp 値 の増大させる因子も考慮した詳細な議論は今後の課題であ る。既述したように、コールタールピッチはエアーブロン ピッチの方が,石油ピッチには窒素ブロンピッチのΔHpp 値が大きくなっている。このことからエアーブロイングに 対する両ピッチの高分子化の反応機構に何らかの相違はあ ると推測される。

原料ピッチのプロイングによって脱水素および脱アルキ ル化,さらに多環芳香族環構造も発達させピッチは次第に 高分子化していく特徴がある。この過程はとりもなおさず C/H値の増大を伴う。多環芳香族環構造が発達しその中の スピンの非局在化がより顕著になってくると考えられる。



Fig.5 Relationships between spin concentration (Ns/g) and peak-to-peak linewidth (ΔHpp) for the coal tar (a) and petroleum (b) pitches;

KR, PR : \Box , KA, PA : \bigcirc , KN, PN : \triangle HI-TS : open, TI-PS : half-closed, PI : closed points すなわちスピンはより動き回り易くなる可能性が高くなる。 この場合はスピンと格子間のエネルギー交換作用による exchange narrowing 効果による Δ Hpp値の減少も考慮し ていく必要があろう^{18).19)}。換言すれば、ピッチの高分子化 に伴いスピン濃度が急増するにもかかわらず Δ Hpp値が小 さくなるのは、ピッチ中に水素含有割合の減少によるスピ ンと水素との相互作用の減少と、ピッチの芳香族環構造の 発達によるスピンと格子間の交換作用の増加の影響がスピ ン同士の相互作用よりもっと大きいためと考えられる。

3.4.3 スペクトルの形

一般に、 ΔHpp はスピンとその周囲との相互作用の強さお よび緩和時間に依存するが、スペクトルの形は相互作用の タイプによって決まる。緩和がスピンー格子相互作用によ って規制され、さらに均一系ではローレンツ型のスペクト ルを表す。不均一なスピン系ではすべてのスピンが同時に 共鳴を起こすのではなく、スピンースピン相互作用がスピ ンー格子緩和に比べ十分ゆっくりしているなら、スペクト ルはガウス型になる^{19). 20)}。

Fig.6はローレンツとガウス微分形を同定する規格化作図 法^{18).20)}により,各フラクションのスペクトル形の変化を 示したものである。コールタールピッチと石油ピッチとも に,各フラクションのスペクトルの形は理想のガウス型と ローレンツ型の中間に位置しているが,HI-TSよりTI-PS が,TI-PSよりはPIフラクションの方がローレンツ型に近 づいて行く特徴を表している。この現象は, ピッチの多環 芳香族環が発達する程, スピンの非局在化およびスピンと 格子間の相互作用が大きくなる現象として解釈される。

コールタールピッチの方は石油ピッチよりスペクトルの 形の変化が大きく,同じフラクションにおいてはエアーブ ロンの方が窒素ブロンの方よりガウス型に近づいている。 エアーブロンしたピッチでは比較的不均一なスピン分布ま たは多環芳香族環の発達度が小さいことと推測される。つ まり,コールタールピッチの場合,エアーブロンピッチ中 のスピンの存在できる領域が小さく,スピン同士の相互作 用が弱くなり,窒素ブロンピッチよりΔHppが狭くなる。

石油ピッチはより小さい多環芳香族環に多くのアルキル 側鎖が付いている構造的特徴から各フラクション間,また はエアーと窒素ブロンピッチ間のスペクトル形の変化がコ ールタールピッチのように著しくない。両ピッチのPIフラ クションはスペクトルの形の差が認められない。さらに, 石油ピッチのエアーブロイング反応では側鎖のアルキル基 が攻撃されやすく⁶⁾,前述したIRスペクトルの結果からも エアーブロン石油ピッチにはかなりの脂肪族CH基が存在 していることを考慮すれば,石油ピッチは芳香族環構造の 大きさに著しい変化を伴わずにスピン濃度が増加する特徴 を持っていると考えられる。



Fig.6 Shape-characterization of the 1st-derivative ESR spectra for the solvent-fractionated coal tar (a) and petroleum (b) pitches; HI-TS (○, ●), TI-PS (△, ▲), PI (□, ■), KA, PA : open points, KN, PN : closed points, h₀ : maximum peak height, h : height in ordinate of arbitrary point on the spectrum, △H : width in abscissa of arbitary point on the spectrum.

4. 結 論

コールタールピッチおよび石油ピッチからピッチ類のエ アーブロンピッチおよび窒素ブロンピッチを調製し、それ らの溶剤分別物の化学構造の特徴をESRを用い比較評価し た結果、次のことが明らかになった。

- コールタールピッチの場合、スピンの安定な存在に必要 な多環芳香族構造が原料ビッチから発達しているので 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。両ピッチ間の平均分子量の変化、 ΔHpp値とスペクトルの形の変化挙動からエアーブロン コールタールピッチの方が窒素ブロンピッチの方より 環の小さい状態で高分子化されていた。
- 2)石油ピッチの場合、コールタールピッチより小さい多環 芳香族環に多くのアルキル側鎖が付いている構造的特 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していると予測される。

ESRパラメターとしてスピン濃度,ピーク間幅,スペクトル形の変化を用い,ピッチ類の化学構造を評価するのは 有効である。さらに,ESRスペクトルの飽和,高温でスピンの *in-situ* 分析などを加えればもっとピッチ類の特徴に 関する多くの情報が得られると思われる。

文 献

- T. Maeda, S. M. Zeng, K. Tokumitsu, J. Mondori and I. Mochida, *Carbon* 31 (1993) 407-412.
- 山口千春,松好弘明,水取重司,馬場澄子,熊谷治夫, 真田雄三,炭素 1994 [No.162] 78-83.
- 3) J. B. Barr and I. C. Lewis, *Carbon* 16 (1978) 439-444.
- J. H. Choi, H. Kumagai, T. Chiba and Y. Sanada, Carbon, in press.
- 5) I. C. Lewis and L. S. Singer, J. Phys. Chem. 85

(1981) 354-359.

- S. M. Zeng, T. Maeda, K. Tokumitsu, J. Mondori and I. Mochida, *Carbon* 31 (1993) 413-419.
- 7) 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, 1992.12.2-4, 1801.
- L.S. Singer and I.C.Lewis, Carbon 16 (1978) 417-423.
- 9) L. R. Rudnick and D. R. Tueting, Fuel Sci. & Tech. Int'l 7 (1989) 57-68.
- 10) S. B. Tilden, The 17th Biennial Conf. on Carbon, Kentucky, 1985.6.16-21, 422-423.
- 11) K. Azami, T. Yokono, Y. Sanada and S. Uemura, *Carbon* 27 (1989) 177-183.
- 12) T. Yokono, T. Obara, Y. Sanada, S. Shimomura, and T. Imamura, *Carbon* 24 (1986) 29-32.
- 13) 金子友彦, 横野哲朗, 真田雄三, 炭素 1991 [No. 149] 225-230.
- 14) T. Kaneko, L. E. Henao, T. Yokono, T. Ehara and Y. Sanada, J. Mat. Sci. Letters 9 (1990) 351-352.
- 15) O. Ito, T. Kakuta and M. Iino, Carbon 27 (1989) 869-875.
- 16) J. H. Choi, H. Kumagai, M. Satou, S. Yokoyama and Y. Sanada, The 21st Biennial Conf. on Carbon, Buffalo, 1993.6.13-18, 282-283.
- 17) 持田 勲,炭素材の化学と工学,(1990) p.78-79,朝 倉書店.
- 18) 磯部太郎ら訳、アルガー電子スピン共鳴-実験技術と その応用-(現代科学)、(1973) p.44-51, 吉岡書店.
- 19)相馬純吉,実験化学講座続13 電子スピン共鳴吸収 (日本化学会編),(1967) p.100-107,丸善.
- 本下 実,実験化学講座続13 電子スピン共鳴吸収 (日本化学会編),(1967) p.240-242, 丸善.