

# 北海道工業技術研究所報告

REPORTS  
OF  
THE HOKKAIDO NATIONAL INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

第66号  
1996年1月

工業技術院  
北海道工業技術研究所

# 序

河 端 淳 一

本報告書は、平成4年度から平成6年度までの3ケ年間に実施した特別研究“機能性複合化炭素材の製造に関する研究”と、一部それ以前に経常研究で実施していた研究の成果を取りまとめたものである。

炭素材は、古来より我々の生活に欠くことのできない重要な材料として利用されてきた。これは、炭素材が電気、熱の良導体であると同時に、耐熱性、耐腐食性、潤滑性など数多くの特異な物理的、化学的性質を持っているためである。これらの性質は炭素の結晶構造ならびに電子構造に負うところが多く、しかも多結晶体としての炭素の生成過程や結晶子の成長度合、集合状態の多様性によって変化する。一方、炭素に他元素や化合物を複合化させ、炭素単身の結晶構造や結晶の集合状態を変化させることによって炭素単身の性質を向上させたり、新たな機能を発現させたり、複合化させる物質の特異な機能を付与させることも可能と考えられる。

本研究では、このような構想から、第一部では周期律表第IV族元素のハロゲン化物を触媒とした芳香族類の液相重縮合を経由する複合化炭素材の製造の研究を行っている。すなわち、芳香族類の重縮合と同時にIV族元素やIV族化合物を重縮合体に分散させ、その後の高温熱処理によって特異機能を持った複合化炭素材の製造の可能性を検討している。第二部では、気相法であるマグネトロンスッパタ法を用いてチタン・炭素系の複合化薄膜の合成と機能評価を行っている。かつ、炭化物合成効率の高いRES蒸発法の薄膜合成への適用も検討している。

これらの研究を通して、新規な複合化炭素材製造の可能性が見いだされているので、用途開発など実用を目指した研究も必要であろう。

I. IV族ハロゲン化物を触媒とする芳香族類の  
重縮合と複合化炭素材の製造に関する研究

## I. IV族ハロゲン化物を触媒とする芳香族類の重縮合と複合化炭素材の製造に関する研究

## 目 次

はじめに	森田 幹雄	1
1 IV族ハロゲン化合物の重縮合触媒作用	森田幹雄, 広沢邦男, 高橋富樹, 日野雅夫	
1.1 緒 言		3
1.2 実 験		3
1.2.1 試 薬		3
1.2.2 重縮合反応装置と反応方法		3
1.2.3 高温熱処理装置と熱処理方法		3
1.2.4 光学異方性組織構造の観察		3
1.3 実験結果と考察		3
1.3.1 IV族ハロゲン化物の重縮合触媒活性		3
1.3.2 触媒の作用機構		4
1.3.2.1 ハロゲン化炭素の場合		4
1.3.2.2 その他IV族ハロゲン化物の場合		4
1.3.3 光学異方性組織構造		4
1.4 結 言		6
文 献		6
2 四塩化炭素中におけるアントラセンの重縮合	森田幹雄, 広沢邦男, 武田詔平, 大内公耳*	
	(*: 北大工)	
2.1 緒 言		7
2.2 実 験		7
2.2.1 試 薬		7
2.2.2 重縮合反応装置と反応方法		7
2.2.3 重縮合生成物の分析法		7
2.2.4 重縮合体のグラファイト化並びにX-回折法		7
2.3 実験結果と考察		7
2.3.1 重縮合反応生成物		7
2.3.2 重縮合温度の影響		7
2.3.3 重縮合反応時間の影響		8
2.3.4 CCl <sub>4</sub> 量の影響		8
2.3.5 重縮合体の比重と(H+Cl)/Cとの関係		8
2.3.6 想定される反応機構		9
2.3.7 光学異方性組織構造の観察		9
2.3.8 グラファイト化		13
2.4 結 言		13
文 献		13
3 ハロゲン化炭素による芳香族類の重縮合と重縮合体の性状	広沢邦男, 森田幹雄	
3.1 緒 言		14
3.2 実 験		14
3.2.1 原 料		14
3.2.2 実験装置および実験方法		14
3.2.3 生成物の処理方法および性状分析方法		15

3. 2. 4	偏光顕微鏡観察	16
3. 3	実験結果および考察	16
3. 3. 1	芳香族類の重縮合	16
3. 3. 1. 1	重縮合反応性	16
3. 3. 1. 2	生成重縮合体の性状	17
3. 3. 1. 3	生成重縮合体の光学異方性組織構造	18
3. 3. 2	触媒塩素化炭素の影響	21
3. 3. 2. 1	触媒作用	22
3. 3. 2. 2	生成重縮合体の光学異方性組織構造	22
3. 4	結 言	23
	文 献	24
4	瀝青物質の重縮合と重縮合体の光学異方性組織構造	広沢邦男, 森田幹雄
4. 1	結 言	25
4. 2	実 験	25
4. 2. 1	試 料	25
4. 2. 2	重縮合反応装置と反応方法	25
4. 2. 3	重縮合体の性状分析法	25
4. 3	実験結果と考察	25
4. 3. 1	アントラセンの重縮合と重縮合体の光学異方性組織構造	25
4. 3. 2	石炭分解抽出物の重縮合と重縮合体の光学異方性組織構造	26
4. 3. 3	コールタールピッチの重縮合と重縮合体の光学異方性組織構造	28
4. 3. 3. 1	電極製造用コールタールピッチの場合	28
4. 3. 3. 2	軟質コールタールピッチの場合	32
4. 3. 4	クエート原油アスファルトの重縮合と光学異方性組織構造	34
4. 4	結 言	36
	文 献	36
5	メソフェーズピッチの調製	広沢邦男, 鶴江 孝, 高橋富樹, 森田幹雄
5. 1	結 言	37
5. 2	実 験	37
5. 2. 1	試 料	37
5. 2. 2	重縮合反応装置と反応方法	37
5. 2. 3	重縮合物の性状分析法	37
5. 3	実験結果と考察	38
5. 3. 1	キノリンの重縮合	38
5. 3. 2	軟質コールタールピッチの重縮合	39
5. 4	結 言	41
	文 献	41
	補遺: ピッチの紡糸と炭素繊維化の試み	41
6	アントラセン重縮合体の高温熱処理と複合化炭素体の製造	広沢邦男, 高橋富樹, 森田幹雄
6. 1	結 言	43
6. 2	実 験	43
6. 2. 1	試 料	43
6. 2. 2	重縮合反応装置と反応方法	43
6. 2. 3	高温熱処理装置と熱処理法	44
6. 2. 4	熱処理物の性状分析法	44
6. 3	実験結果と考察	44

6. 3. 1	残留IV族化合物の形態変化と母材炭素のグラファイト化性	44
6. 3. 2	炭素複合体中のIV族化合物の分散状態	46
6. 3. 3	粉末状炭素複合体の導電性	46
6. 3. 4	粉末状炭素複合体の酸化反応性	48
6. 4	結 言	49
7	<b>ZrCl<sub>4</sub>によるキノリンの重縮合と重縮合体の高温熱処理</b>	
	高橋富樹, 広沢邦男, 日野雅夫, 森田幹雄, 蒲生真一*, 武田新一*, 竹野 昇*	
	(*: 室蘭工大応用化学科)	
7. 1	結 言	50
7. 2	実 験	50
7. 2. 1	試 薬	50
7. 2. 2	重縮合反応装置と反応方法	50
7. 2. 3	高温熱処理装置と熱処理法	51
7. 2. 4	生成物の性状分析法	51
7. 3	実験結果と考察	51
7. 3. 1	キノリンの重縮合反応過程の検討	51
7. 3. 1. 1	THF不溶分収率の変化	51
7. 3. 1. 2	回収重縮合物中のTHF可溶分割合と分子量分布	51
7. 3. 1. 3	分取化合物群のMS分析結果	52
7. 3. 1. 4	重縮合反応過程	53
7. 3. 2	重縮合物の高温熱処理と高温熱処理物の酸化反応性	54
7. 3. 2. 1	残留Zrの形態変化と母材炭素のグラファイト化性	54
7. 3. 2. 2	高温熱処理物の酸化反応性	55
7. 4	結 言	56
	文 献	57
8	<b>ゲルマニウム・炭素複合体の潤滑性</b>	
	高橋富樹, 広沢邦男, 梅田一徳*, 森田幹雄	
	(*: 機械技術研究所)	
8. 1	結 言	58
8. 2	実 験	58
8. 2. 1	試 薬	58
8. 2. 2	重縮合反応装置と反応方法	58
8. 2. 3	高温熱処理装置と熱処理方法	58
8. 2. 4	熱処理物の性状分析方法	58
8. 3	実験結果と考察	58
8. 3. 1	残留GeI <sub>4</sub> の形態変化と母材炭素のグラファイト化性	58
8. 3. 2	ゲルマニウム・炭素複合体の潤滑性	58
8. 4	結 言	59
	文 献	59
9	<b>ゲルマニウム・炭素複合体の潤滑温度依存性と耐酸化性</b>	
	高橋富樹, 森田幹雄	
9. 1	結 言	61
9. 2	実 験	61
9. 2. 1	試 料	61
9. 2. 2	重縮合反応装置と反応方法	61
9. 2. 3	高温熱処理装置と熱処理方法	61
9. 2. 4	熱処理物の性状分析方法	61
9. 2. 5	熱処理物の耐酸化性評価法	61

9. 3	実験結果と考察	61
9. 3. 1	Ge・炭素複合体の潤滑性と温度依存性	61
9. 3. 2	Ge・炭素複合体の耐酸化性	62
9. 3. 3	特性由来	63
9. 4	結 言	64
	文 献	64
<b>10</b>	<b>ゲルマニウム・炭素複合体中の残留ゲルマニウム量制御法の検討</b> -----高橋富樹, 西村興男, 森田幹雄	
10. 1	緒 言	65
10. 2	実 験	65
10. 2. 1	試 料	65
10. 2. 2	重縮合反応装置	65
10. 2. 3	高温熱処理装置と熱処理方法	65
10. 2. 4	残留Ge量の評価法	65
10. 3	実験結果と考察	65
10. 3. 1	重縮合条件による残留Ge量の制御	65
10. 3. 2	熱処理条件による残留Ge量の制御	65
10. 4	結 言	66
	謝 辞	67
	英文要旨	68

## はじめに

本研究の起点は、四塩化炭素中で有機物質を加熱した時に通常よりも低い温度で多量の炭素状物質が生成するという偶発的な発見であった。一体如何なる新たな反応が起きたのか興味をそそる事態に遭遇したことが、本研究の契機となった。

本報告は、上記発見を基にIV族ハロゲン化物を触媒とした芳香族類の効率的な重縮合法と重縮合体、いわゆる炭素前駆体の光学異方性組織構造（分子の配向性）の制御の可能性の研究、紡糸可能なメソフェーズピッチの調製法、重縮合段階でIV族ハロゲン化物を積極的に重縮合物中に分散残留させた後、後段の高温熱処理によりIV族化合物を分散させた複合化炭素材の製造と生成複合体の性状の研究に関するものである。

第1章では、アントラセンを試料として各種IV族ハロゲン化物の重縮合触媒活性を比較検討するとともに、生成重縮合体中の光学異方性組織構造を観察した。

IV族ハロゲン化物は重縮合触媒として機能し、試料との接触が良好な高沸点ハロゲン化物ほど活性の高いことが知られた。また、触媒の作用機構を考察した結果、ハロゲン化炭素はラジカルで、その他IV族ハロゲン化物はルイス酸として機能することが明らかになった。

生成重縮合体にはモザイク、流れ模様、リーフ状の光学異方性組織構造の発達が確認され、ハロゲン化物やハロゲン種の相違によってこれらの構造が微妙に影響されることが分かった。

第2章では、オートクレープを用い四塩化炭素中でのアントラセンの重縮合を200~500℃の温度範囲で検討した。200℃以上でアントラセンは四塩化炭素と反応し、主生成物として重縮合物、メタンと塩化水素を与えた。重縮合体には塩素が含まれていた。これらの結果から本反応は、四塩化炭素の解離で生成するラジカルによって誘発されると考えられた。一方、光学異方性組織構造の発現は250℃、8hrの条件で観察され、400℃では少量の四塩化炭素で、250℃では多量の四塩化炭素が光学異方性組織構造の発現に必要であった。重縮合体の収率、元素組成、光学異方性組織構造と、反応温度、反応時間、四塩化炭素量などの反応条件との関係が検討された。

第3章では、ハロゲン化炭素による重縮合反応と重縮合体（炭素前駆体）の性状制御の可能性を明らかにする目的で、四塩化炭素存在下における芳香族類の重縮合反応性と塩素化炭素の触媒作用ならびに生成重縮合体の性状を、重縮合体収率と主に光学異方性組織構造の観察により比較検討した。芳香族類の重縮合反応性は芳香環数の増加あるいは脂環数の減少とともに増し、カタ型はペリ型分子より反応性に富んでいた。塩素化炭素の触媒作用はハロゲン含量が高く解離エネルギーの低いものほど良好であった。光学異方性組織構造は、ペリ型よりもカタ型分子で、かつ、脂環性に富む化合物で顕著に発達し、触媒塩素化炭素の性質の影響も大きいことが分かった。

第4章では、瀝青物質の重縮合によって所望の分子配向性を持った炭素前駆体調製の可能性を明らかにするために、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ 並びにこれら混合体を触媒としてアントラセン、石炭分解抽出物、コールタールピッチ、クエート原油アスファルトの重縮合を試み、重縮合反応に対する触媒活性と重縮合体の光学異方性組織構造を検討した。

$\text{CCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ 並びにこれら混合体はこれら瀝青物質の重縮合を促進させた。これらの中で $\text{SiCl}_4$ の触媒活性は最も小さいが、混合体では活性が増強された。

生成重縮合体の光学異方性組織構造は出発原料の性状に依存するが、使用する触媒によって異なった光学異方性組織構造を発現させた。 $\text{CCl}_4$ や $\text{SiCl}_4$ 触媒では等方性やモザイク構造を主とする構造を、 $\text{TiCl}_4$ 触媒では流れ模様構造を主とする組織構造を与え、混合体を触媒に使用すると光学異方性組織構造の発達を促進させたり、逆に抑制する。原料性状に適合した適切な触媒を選択すれば、所望の光学異方性組織構造を持った重縮合体が調製できることを示した。

第5章では、 $\text{ZrCl}_4$ を触媒に用いて、含窒素化合物であるキノリンや安価なコールタールピッチから紡糸可能なメソフェーズピッチ調製の可能性を検討した。適正な反応条件を選択することによって目標とするメソフェーズピッチを低い反応温度で収率良く製造できることを明らかにした。さらに、メソフェーズピッチを紡糸し炭素繊維化を試みた。

第6章では、各種IV族ハロゲン化物を触媒としてアントラセンを重縮合し、重縮合と同時にIV族化合物を積極的に分散させて調製した重縮合体（炭素前駆体）をさらに高温熱処理することによってIV族化合物・炭素からなる複合化炭素体の製造と複合体の性状について検討した。すなわち、母材炭素のグラファイト化性、分散残留したIV族ハロゲン化物の形態変化と分散状態、生成炭素複合体の導電性並びに耐酸化性を検討した。

母材炭素のグラファイト化性は重縮合体中の光学異方性組織構造の発達と関連し、流れ模様構造体はグラファイト構造の発達した、モザイク構造体ではグラファイト構造の乏しい炭素体となった。IV族ハロゲン化物は微細な酸化物に変化して重縮合体中に残留し、熱処理温度の上昇とともに結晶構造の発達した酸化体となり、さらに熱処理温度の上昇により炭化物に変化した。熱処理温度が低い場合にはIV族酸化物とグラファイト構造の乏しい炭素との複合体を、熱処理温度が高い場合にはIV族炭化物とグラファイト構造の発達した炭素との複合体を形成した。しかし、ゲルマニウムハロ



ゲン化合物ではゲルマニウム・炭素の複合体を形成し、高温熱処理では炭素単身体へ変化した。

生成炭素複合体の導電性並びに耐酸化性には複合化の影響が認められ、炭化物との複合化では導電性が減少し、耐酸化性は増す傾向があった。しかし、TiCとの複合体の耐酸化性は逆に減少した。

第7章では、 $ZrCl_4$ を重縮合促進剤としてキノリンを重縮合し、重縮合成分の分析結果から反応の進行過程を推測するとともに、重縮合段階でZr化合物を残留させた重縮合物を調製し、これを高温熱処理した炭素複合体中の残留Zrの形態変化と母材炭素のグラファイト化性や、生成Zr化合物・炭素複合体（粉末）の酸化反応性を検討した。

$ZrCl_4$ の間で形成する錯塩を反応中間体としてキノリンは付加的に重縮合し、一部分子内あるいは分子間水素移動と生成脂環部の異性化や解裂を伴いつつ高分子化して行く反応であること、添加した $ZrCl_4$ は酸化物として重縮合物中に残留し、熱処理温度を増すとともに結晶形の発達した $ZrO_2$ となりZrCに変化すること、キノリンはグラファイト構造の発達した炭素を与え、 $2000^\circ\text{C}$ 以上で生成するZrC・C複合体はこれらの物理的な混合体と類似な酸化反応性を示し、熱処理温度の上昇によるグラファイト構造の発達とともに母材炭素の酸化反応性は低下すること、 $1500^\circ\text{C}$ 以下で生成する $ZrO_2$ ・C複合体の母材炭素の酸化反応性は、 $2000^\circ\text{C}$ 以上で生成する複合体よりも高いが熱処理温度の増加とともに低下し、複合化の寄与が考えられること、が明らかになった。

第8章では、 $GeI_4$ を触媒として調製されたGe・炭素複合体が摩砕時に軟質性で滑りに富む性質であることを発見したことから、固体潤滑剤としての可能性を評価した。熱処理温度の上昇による母材炭素の層構造の発達とともにGe・炭素複合体の潤滑性は増した。しかし、 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ で調製されたGe・炭素複合体は層構造が発達していないにも拘らずグラファイトに匹敵する潤滑性を示すことが確認された。

第9章では、第8章の結果に基づき、アントラセン並びにコールタールピッチから誘導したGe・炭素複合体の潤滑性をコールタールピッチの炭化で調製した炭素単身体のそれと比較して、複合化の効果を確認するとともに、 $-70\sim 100^\circ\text{C}$ 温度領域における潤滑性を調べ、複合化による温度特性の効果を明らかにしようとした。

炭素単身体とGe・炭素複合体の摩擦係数には明かな相違が観察され、Geとの複合化の効果が確認された。しかし、潤滑性の温度依存性には複合化の影響はないと判断された。さらに粉末状Ge・炭素複合体の酸化性を比較検討した結果、耐酸化性が向上することが分かった。

Ge・炭素複合体の潤滑性の改善や耐酸化性の向上などの特性は炭素微粒子がGe薄膜で被覆されることに由来すると考えられた。

第10章では、Ge・炭素複合体中の残留Ge量制御法を検討した。重縮合段階で使用するハロゲン化ゲルマニウム量を増し、重縮合物中に $GeO_2$ としての残留量を制御したり、後段の熱処理過程での加熱炉中の不活性ガス流速の影響が大きいことが明らかになった。

以上、新たな反応の発見から反応機構を明らかにするとともに、本反応を活用した効率的な芳香族類の重縮合法や新規な複合化炭素材の製造法などについて述べた。

複合体の物性面や製造面から残された課題は多い。

本研究成果を基に、新たな一層の展開を期待する。

# 1 IV族ハロゲン化合物の重縮合触媒作用

森田 幹雄, 広沢 邦男, 高橋 富樹, 日野 雅夫

## 1.1 緒言

芳香族類の接触重縮合反応には,  $\text{AlCl}_3$ <sup>1)</sup>や $\text{ZnCl}_2$ <sup>2)</sup>などのルイス酸を触媒としたカチオンを中間体とする反応や $\text{K}^3$ などのアルカリ金属を触媒としたアニオンを中間体とする重縮合反応がある。

著者らは, 芳香族類の液相重縮合反応においてハロゲン化炭素が重縮合促進作用を示すことを見いだした<sup>4,5)</sup>ことから, 他のIV族ハロゲン化合物も同じく重縮合触媒として機能することが予測された。

本研究では, アントラセンを試料としてC, Si, Ti, Ge, Sn, Zr, Hfのハロゲン化合物の重縮合触媒活性を比較確認するとともに, 触媒作用機構を考察した。

また, 触媒の相違による生成重縮合物中の光学異方性組織構造も観察した。

## 1.2 実験

### 1.2.1 試薬

使用した試薬の純度は下記のとおりである。

アントラセン(An)	キシダ化学	特級品
四塩化炭素( $\text{CCl}_4$ )	キシダ化学	特級品
四塩化珪素( $\text{SiCl}_4$ )	キシダ化学	特級品
四塩化チタン( $\text{TiCl}_4$ )	キシダ化学	特級品
四臭化チタン( $\text{TiBr}_4$ )	キシダ化学	特級品
四ヨウ化チタン( $\text{TiI}_4$ )	キシダ化学	98%
四塩化ゲルマニウム( $\text{GeCl}_4$ )	キシダ化学	特級品
四臭化ゲルマニウム( $\text{GeBr}_4$ )	キシダ化学	99%
四ヨウ化ゲルマニウム( $\text{GeI}_4$ )	キシダ化学	99%
四塩化錫( $\text{SnCl}_4$ )	キシダ化学	特級品
四臭化錫( $\text{SnBr}_4$ )	キシダ化学	99%
四ヨウ化錫( $\text{SnI}_4$ )	キシダ化学	99%
四塩化ジルコニウム( $\text{ZrCl}_4$ )	キシダ化学	98%
四臭化ジルコニウム( $\text{ZrBr}_4$ )	キシダ化学	98%
四ヨウ化ジルコニウム( $\text{ZrI}_4$ )	キシダ化学	98%
四塩化ハフニウム( $\text{HfCl}_4$ )	キシダ化学	98%

### 1.2.2 重縮合反応装置と反応方法

重縮合反応には内容積300mlのSUS27製静置式のオートクレーブあるいは内容積200mlの開放型ガラス反応器を使用した。

反応器にAnと触媒の所定量を入れて, オートクレーブでの反応ではオートクレーブ内を窒素で置換後,  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で $400^\circ\text{C}$ まで昇温し2時間反応させ,

反応終了後放冷して内容物を円筒濾紙に移し, ソックスレー抽出器中でベンゼン洗浄し, その乾燥不溶分を重縮合物として回収した。ガラス反応器での反応では,  $20\text{ml}/\text{min}$ の窒素ガスをバブリングさせながら,  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度でまず $250^\circ\text{C}$ まで昇温して1時間加熱し, その後さらに $4^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で $400^\circ\text{C}$ まで昇温して1時間反応させた。反応後過剰の窒素ガスをバブリングさせながら未反応物を留出させ, 残留物を重縮合物として回収した。

触媒活性は, 回収した重縮合物収率で比較した。また, 重縮合物の重縮合度を目的に比較するために $1200^\circ\text{C}$ での炭化物収率を測定した。

### 1.2.3 高温熱処理装置と熱処理法

重縮合物の高温熱処理装置は横型管状炉であり, 耐熱ポートに入れた試料を炉中央に挿入し,  $200\text{ml}$ の窒素ガスを流しながら $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で $1200^\circ\text{C}$ まで昇温して1時間加熱した。放冷後の炭化物を秤量し炭化物収率を算出した。

### 1.2.4 光学異方性組織構造の観察法

偏光顕微鏡観察試料は, 重縮合物をアクリル樹脂に包含させ約 $150^\circ\text{C}$ で加圧成型したのち, 常法に従って研磨して作製した。使用した偏光顕微鏡は, ライツ社製の偏光顕微鏡であり, キセノンランプを光源として直交ニコル下で観察した。

## 1.3 実験結果と考察

### 1.3.1 IV族ハロゲン化合物の重縮合触媒活性

ガラス反応器あるいはオートクレーブを用い種々のIV族ハロゲン化合物を触媒としてAnを重縮合させた。

結果をTable 1(a)(b)に示した。

FC-204, FC-207, FC-210では重縮合体の生成は殆ど認められなかった。これは使用した触媒の沸点が低くかつ使用量が少ないために, 反応温度に到達する前に反応器から流出して物理的に作用しなかったためである。触媒使用量を増したり, オートクレーブ中での強制的な接触反応ではFC-36, FC-38, C-185, C-154に示すとおりAnの重縮合の促進が確認された。すなわち, C, Si, Ti, Ge, Sn, Zr, Hfのハロゲン化合物は全て重縮合促進作用を示すことが確認され, その他のIV族ハロゲン化合物も触媒活性を持つと類推できる。

**Table 1 Results for condensation yield of anthracene and carbonization product**(a) Apparatus: 200ml Glass reactor  
Temperature/Time: 250°C/1hr-400°C/1hr

Ex. No	An/MX <sub>4</sub>	g/g (mol/mol)	Condensed product yield (wt%)	Product yield at 1200°C (wt%)
FC-35	An/TiCl <sub>4</sub>	30/12 (0.169/0.022)	71.2 (99.5)	75.0
FC-37	An/GeCl <sub>4</sub>	30.1/13.1 (0.169/0.022)	66.0 (94.7)	79.3
FC-36	An/ZrCl <sub>4</sub>	30/5.2 (0.169/0.009)	77.6 (91.1)	76.7
FC-38	An/HfCl <sub>4</sub>	21.4/5 (0.169/0.008)	74.6 (92.1)	78.9
FC-201	An/TiCl <sub>4</sub>	10/1.2 (0.056/0.0063)	10.0 (11.2)	40.0
FC-202	An/TiBr <sub>4</sub>	10/2.5 (0.056/0.0068)	53.0 (66.2)	
FC-203	An/TiI <sub>4</sub>	10/3.2 (0.056/0.0056)	75.6 (99.5)	
FC-204	An/GeCl <sub>4</sub>	10/1.3 (0.056/0.0061)	0	93.3
FC-205	An/GeBr <sub>4</sub>	10.1/2.2 (0.057/0.0056)	7.9 (9.6)	
FC-206	An/GeCl <sub>4</sub>	10.1/3.3 (0.057/0.0057)	84.2 (111.7)	
FC-207	An/SnCl <sub>4</sub>	10/1.46 (0.056/0.0056)	0.4 (0.5)	66.7
FC-208	An/SnBr <sub>4</sub>	10/3.4 (0.056/0.0070)	94.0 (125.9)	
FC-209	An/SnI <sub>4</sub>	10/3.51 (0.056/0.0056)	99.7 (134.7)	
FC-210	An/ZrCl <sub>4</sub>	10/1.4 (0.056/0.0060)	92.0 (113.1)	30.0
FC-211	An/ZrBr <sub>4</sub>	10/2.3 (0.056/0.0056)		
FC-212	An/ZrI <sub>4</sub>	10.2/3.8 (0.056/0.0063)		

(b) Apparatus: Autoclave  
Temperature/Time: 400°C/2hr

Ex. No	An/MX <sub>4</sub>	g/g (mol/mol)	Condensed product yield (wt%)	Product yield at 1200°C (wt%)
C-173	An/CCl <sub>4</sub>	10/1.4 (0.056/0.0060)	49.8 (106)	80.0
C-181	An/CBr <sub>4</sub>	10/2.3 (0.056/0.0056)	52.5 (101)	
C-183	An/CI <sub>4</sub>	10.2/3.8 (0.056/0.0063)	63.0 (153)	
C-185	An/SiCl <sub>4</sub>	30/12 (0.169/0.0022)	24.9 (54)	63.0
C-154	An/TiCl <sub>4</sub>	10/1.4 (0.056/0.0060)	50.5 (112)	
C-186	An/TiBr <sub>4</sub>	10/2.3 (0.056/0.0056)	50.4 (124)	
C-184	An/TiI <sub>4</sub>	10.2/3.8 (0.056/0.0063)	50.8 (164)	57.5

また、ハロゲン種の影響をみると、塩化物、臭化物、ヨウ化物の順序で重縮合物収率が増す傾向があり、この順序で触媒活性が高いことが知られる。この順序で触媒の沸点が高くなるので、反応温度における物理的な接触の改善が触媒活性序列の原因となったのであろう。

An使用量基準の重縮合物収率を表中( )内に示してあるが、100%を越えるものもある。ハロゲン化炭素を使用した場合の結果は、第2, 3章から明らかなようにハロゲン化炭素の一部が重縮合体中に取り込まれたために100%を越える結果となっている。しかし、その他のIV族ハロゲン化物を使用した場合には炭素と他のIV族原子との共有結合の形成は認められず、一部IV族酸化物の重縮合体への混入がX-線回折測定で検知された。したがって、100%を越える収率の場合はIV族ハロゲン化物が酸化物に転化して、あるいはハロゲン化物そのままの形で残留していることを意味している。

一方、重縮合体の縮合度を把握するために1200°Cで生成重縮合体を熱処理してみた。炭化物収率は30%~90%でバラツキは大きい、大多数は50%以上である。

An自体は炭化せず揮発してしまうのに対して、以上のごとく調製した重縮合体の多くは1200°Cで50%以上の炭化物を与える重縮合度の高い重縮合体に転化していることが知られた。

### 1. 3. 2 触媒の作用機構

#### 1. 3. 2. 1 ハロゲン化炭素の場合

ハロゲン化炭素は熱的に不安定でラジカルに解離しやすい性質であること、反応物としてハロゲン化水素が多量に生成すること、重縮合物中にハロゲン原子が取り込まれていることから、第2, 3章<sup>4, 5)</sup>で詳細に論じているようにラジカル機構で重縮合が促進されることに相違ないであろう。

#### 1. 3. 2. 2 その他IV族ハロゲン化物の場合

これに対して、炭素以外のIV族ハロゲン化物では上記のような事実は認められないので、全く異なった機構で重縮合が進行すると推定される。

AlCl<sub>3</sub>やZnCl<sub>2</sub>と同じようにIV族ハロゲン化物がルイス酸として作用すると考えられるし、第7章<sup>6)</sup>で述べているように孤立電子対に配位して錯体を形成する。水分子が配位して生成するプロトン、あるいはIV族ハロゲン化物分子が直接芳香族分子のπあるいはσ電子に配位して活性複合体を形成して重縮合を促進させると推定され、詳細は第7章で述べる。

### 1. 3. 3 光学異方性組織構造の相違

オートクレーブ (C-173, 181, 183, 185, 154, 186, 184) ならびにガラス反応器 (FC-35~38) 中で調製したAn重縮合体の光学異方性組織構造を観察した。

結果をPhoto 1, 2に示した。

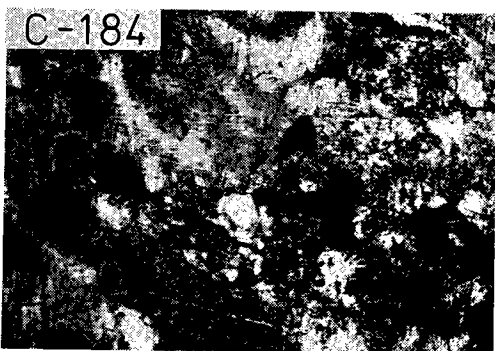
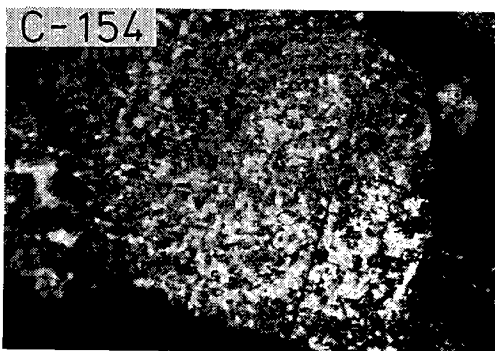
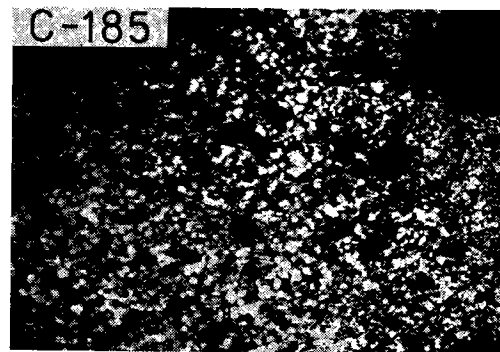
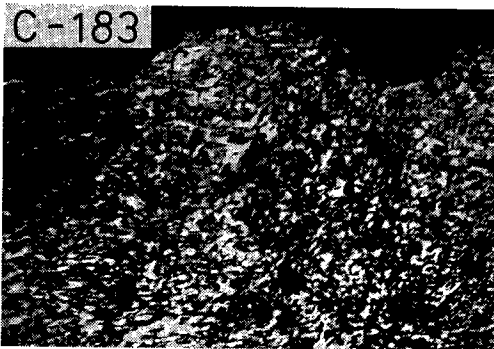


Photo 1 Observation of anisotropy developed in anthracene polymers produced in autoclave

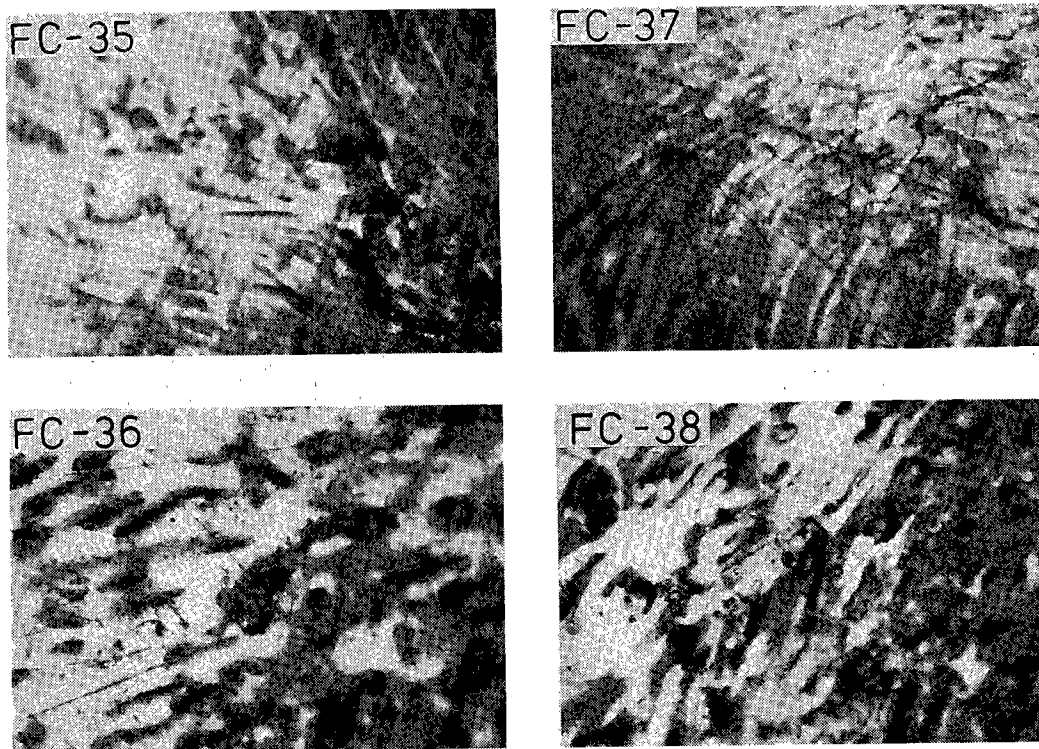


Photo 2 Observation of anisotropy developed in anthracene polymers produced in glass reactor

まずハロゲン化炭素を触媒とした重縮合体では、 $\text{CCl}_4$  (C-173),  $\text{CBr}_4$  (C-181)の場合いずれも異方性組織構造らしきものが認められるが、大部分は等方でいまだ光学異方性組織構造の発現は見られなかった。しかし、 $\text{Cl}_4$ を用いた場合には重縮合体全体にわたって流れ模様構造が観察され(C-183)、炭素前駆体分子の配向が整いつつあることが知られた。

$\text{SiCl}_4$ を用いた重縮合体では、全体にモザイク状の光学異方性組織構造の発現が見られた(C-185)。

$\text{TiCl}_4$  (C-154),  $\text{TiBr}_4$  (C-186),  $\text{TiI}_4$  (C-184)での重縮合体では、いずれも流れ模様の光学異方性組織構造が観察され、特に $\text{TiBr}_4$ ,  $\text{TiI}_4$ の重縮合体ではリーフ状の大きな流れ模様の形成が知られた。

同様に $\text{GeI}_4$  (FC-37),  $\text{ZrCl}_4$  (FC-36),  $\text{HfCl}_4$  (FC-38)を用いた重縮合体でもリーフ状の光学異方性組織構造の発達が確認された。

以上のようにIV族ハロゲン化物を触媒としたAn重縮合体は光学異方性組織構造を持つが、その発達はハロゲン化物やハロゲン種によって影響される。

#### 1. 4 結 言

1) IV族ハロゲン化物は重縮合触媒として機能し、沸点の高いものが触媒活性も高く、これは触媒と試料との物理的接触の良否の結果である。

2) ハロゲン化炭素は自らラジカルに解離することで

重縮合を促進させる。これに対してその他のIV族ハロゲン化物はルイス酸として機能すると考えられた。

3) An重縮合体には光学異方性組織構造の発達が認められた。しかし、ハロゲン化物あるいはハロゲン種の違いにより光学異方性組織構造、すなわち炭素前駆体の分子配向性が異なっていた。IV族ハロゲン化物の選択によって炭素前駆体、最終的な炭素体の構造制御の可能性が示唆された。

#### 文 献

- 1) 持田 勳, 前田恵子, 竹下健二郎, *有機合成誌*, **38**, 433 (1980)
- 2) 三宅幹夫, 島谷智彦, 野村正勝, *燃協誌*, **68**, 461 (1989)
- 3) Mochida T., Nakamura E., et al, *Carbon*, **13**, p489 (1975); **14**, p123, p341 (1976)
- 4) Morita M., Hirose K., Takeda S. and Ouchi K., *Fuel*, **58**, 269 (1979)
- 5) 広沢邦男, 森田幹雄, *石油誌*, **30**, 36 (1987)
- 6) 高橋富樹, 広沢邦男, 日野雅夫, 森田幹雄, 蒲生真一, 武田新一, 竹野 昇, *日本エネ誌*, **73**, 831 (1994)

## 2 四塩化炭素中におけるアントラセンの重縮合\*<sup>1</sup>

森田 幹雄, 広沢 邦男, 武田 詔平, 大内 公耳\*<sup>2</sup>

### 2.1 緒言

一般に、有機化合物の炭化重縮合は350℃以上の温度領域で検討され、水素に富む分子の揮発が先ず起き、C-HやC-C結合の熱的な切断によって促進される<sup>1,2)</sup>。他方、より低温で起きる接触重縮合反応は、ラジカルや特殊な中間体を介在させて進行する<sup>3,4,5)</sup>。

四塩化炭素は、特に金属の存在下、150℃以上で容易に塩素ラジカルと三塩化炭素ラジカルに解離する<sup>6)</sup>。このため有機化合物を四塩化炭素にさらせば150℃という極めて低い温度領域で重縮合体に転化できることが予測され、これを確認した<sup>7)</sup>。

本研究では、四塩化炭素によるアントラセンの重縮合を試み、反応温度、反応時間、使用する四塩化炭素量などの反応条件と重縮合体収率や光学異方性組織構造の発現などとの関係を明らかにしようとした。さらに、本反応の機構を考察するとともに生成重縮合体の高温熱処理によるグラファイト化性をX-線回折法により検討した。

### 2.2 実験

#### 2.2.1 試薬

使用した試薬の純度は下記のとおりである。

アントラセン(An): キシダ化学 特級品  
四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>): キシダ化学 特級品

#### 2.2.2 重縮合反応装置と反応方法

反応装置はSUS27製の内容積300mlのオートクレーブである。20gのAnと所定量のCCl<sub>4</sub>をオートクレーブに入れ内部を窒素で置換したのち、4℃/minの昇温速度で所定の反応温度まで昇温し一定時間反応させた。反応終了後放冷した。反応温度はオートクレーブ中央に挿入した熱電対で測定し、250℃で±20℃の温度制御をした。

#### 2.2.3 重縮合生成物の分析法

重縮合反応中に生成したHClガスはカ性ソーダー水溶液に吸収させて秤量し、水素、その他の炭化水素ガスはGCを用いて分析した。生成した重縮合体は円筒濾紙に移し、ソックスレー抽出器中でベンゼン洗浄した。この不溶分を重縮合体として回収した。重縮合体の元素分析はセミマイクロ法で、塩素含量は100%からの差分とした。

\*1: Fuel.58, p269-279 (1979) より転載 (Elsevier Science Ltd.より転載許可)

\*2: 北海道大学工学部応用化学科

比重はブタノール浸漬法によった。

重縮合体の光学異方性組織構造は直交ニコルを備えた反射型偏光顕微鏡を用いて観察した。測定試料をエポキシ樹脂に埋め込んだのち、研磨材を用いて表面を研磨した。

#### 2.2.4 重縮合体のグラファイト化並びにX-線回折法

重縮合体を管状炉中窒素雰囲気下、1300℃、2hrで仮焼した。これをグラファイト炉に移し、窒素雰囲気下高温熱処理してグラファイト化を試みた。2000℃までは1hr、2000から2500℃までは0.5hr、2500から3000℃までは1hrかけ昇温した。

高温熱処理体のグラファイト化性はCuK $\alpha$ を用いた粉末X-線回折法によった。格子定数(Ca)(Co)ならびに結晶子の平均サイズ(La)(Lc)は、回折ピーク(110)と(002)の位置と幅から、シリコンを内部標準に用いて決定した。

### 2.3 実験結果と考察

#### 2.3.1 重縮合反応生成物

本反応の主生成物は、ベンゼン不溶性重縮合体、HCl、ガス状生成物である。重縮合体は炭素、水素、塩素からなり、HClはAnからの水素とCCl<sub>4</sub>の解離で生成したClとの結合で生成したものであり、ガス状生成物は水素、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>炭化水素類からなる。CHCl<sub>3</sub>やCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>が重縮合反応の比較的初期段階で検知され、これらはCCl<sub>4</sub>がCH<sub>4</sub>へ変化して行く中間段階生成物と考えられる。

#### 2.3.2 重縮合温度の影響

CCl<sub>4</sub>は、150℃以上の温度で容易にClラジカルとCCl<sub>3</sub>ラジカルに解離するので、この温度以上でAnとCCl<sub>4</sub>が反応すると予想できる。

Table 1に、An/CCl<sub>4</sub>=20g/31g、反応時間2hrの条件下で反応温度の影響を検討した結果を示した。

150℃においてAnは一部黒色の重縮合体に変化したが、全てベンゼンに溶解した。HClやガス状生成物は検知できるほど生成しなかった。

200℃以上になると、Anの重縮合が顕著に進行し400℃以上ではベンゼン不溶分が100%を越えた。

重縮合体の炭素含量は、反応温度の上昇とともに増すが、これとは逆に水素、塩素含量、(H+Cl)/C(原子

**Table 1 Effect of reaction temperature.**  
Reaction conditions: time 2h; anthracene/CCl<sub>4</sub> mass ratio=20/31

Expt. No.	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Yield of benzene-insolubles (g)	Yield of gaseous products (g)	HCl gas produced (g)
31	500	1.96	21.5	3.42	2.41 <sup>a</sup>
5	400	5.10	21.7	0.46	14.24
15	300	2.94	16.8	0.22	4.27
16	200	2.45	10.3	0.19	3.30

Expt. No.	Properties of carbonaceous product					Gas constituents			
	C (wt %)	H (wt %)	Cl <sup>b</sup> (wt %)	Atomic (H + Cl)/C	Density (g/cm <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> (mol %)	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
31	92.9	1.9	5.2	0.265	1.61	46.2	53.8	Trace	
5	89.8	2.25	8.0	0.33	1.49	36.8	60.6	2.6	
15	92.6	3.6	3.8	0.48	1.39	58.1	35.8	5.4 0.7	
16	80.6	4.8	14.6	0.77	1.32	44.8	43.3	8.4 2.1	

<sup>a</sup> Hydrogen chloride mostly reacted with the wall material to be converted into nickel chloride

<sup>b</sup> By difference

比)は減少した。これらの結果はAnが反応温度の増加とともに高度に縮合したポリマーに転化したことを意味している。例えば、もし水素と塩素原子が直接芳香環に置換していると仮定すれば、原子比0.27 (Expt.31)はピレン型の分子を想定すると36個、0.33 (Expt.5)は25個、0.48 (Expt.15)は9個の芳香環分子サイズに相当することになる。Anの原子比は0.71なので、0.77 (Expt.16)では-CH<sub>2</sub>-, -CHCl-や-CCl<sub>2</sub>-のアルキル側鎖の存在を示唆している。これらの側鎖はAnが重縮合して行く段階の架橋として機能すると考えられ、重縮合生成物のIRを測定してみた。Fig. 1の結果が示すように、755 cm<sup>-1</sup>や730 cm<sup>-1</sup>の吸収はCCl, CCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>グループに帰

属され、AnとCCl<sub>4</sub>が反応してこれらが生成したことを示している。2900cm<sup>-1</sup>, 1435cm<sup>-1</sup>の吸収はCH<sub>2</sub>グループに基づくものでエチレン架橋あるいはCH<sub>4</sub>生成の中間種を意味している。これらのグループの吸収強度は反応温度の上昇とともに次第に減少し、500℃では3020cm<sup>-1</sup>の芳香環のC-H伸縮振動と755cm<sup>-1</sup>のC-Hの伸縮振動のみが観察されるようになり、重縮合体分子の芳香族性が極めて高くなることが確認された。

炭化水素ガス、水素、HClの収率も反応温度とともに増し、500℃ではHCl収率は逆に減少した。この温度では生成したHClがオートクレーブ壁と反応して、主としてNiCl<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に変化したためである。生成ガスの主成分はメタン、水素であり、エタン、プロパンは低い反応温度で比較的多い量で生成し、高い温度では痕跡程度となった。

### 2. 3. 3 重縮合反応時間の影響

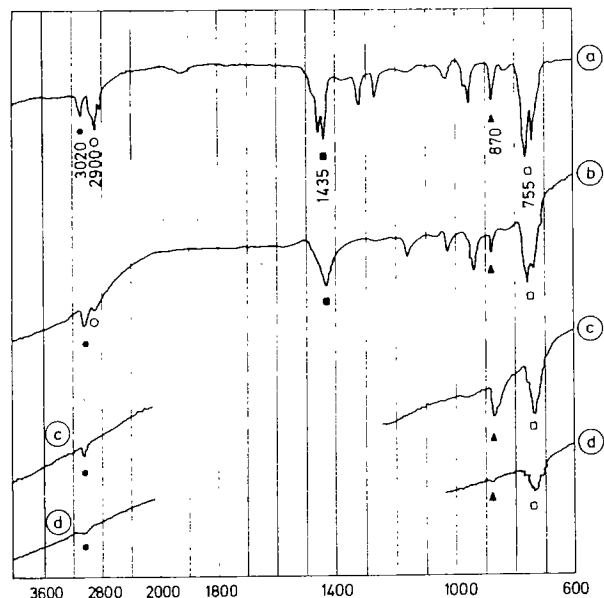
An/CCl<sub>4</sub>=20g/31g, 反応温度300℃と400℃の条件下でAnの重縮合体収率並びに重縮合体性状に与える反応時間の影響を検討した。結果をTable 2に示した。

データにバラツキはあるが、反応時間の経過とともに重縮合体、ガス状生成物、HClの収率は増す傾向が知られた。重縮合体 (H+Cl)/Cの原子比は300℃で0.47から0.39, 400℃では0.35から0.33まで変化し、重縮合体は反応時間の経過とともに縮合度の高いものに変化したことが知られた。300℃重縮合体の比重が反応時間とともに小さくなっているが、この理由は明らかでない。

### 2. 3. 4 CCl<sub>4</sub>量の影響

CCl<sub>4</sub>の解離で生成するラジカルが促進する本反応は、CCl<sub>4</sub>量により大きく影響されることが容易に予測される。

反応温度300と400℃, 反応時間 2 hrの条件下でCCl<sub>4</sub>量の重縮合体収率等生成物分布と生成物の性状に与える



**Fig.1 Infrared spectra of the carbonaceous products (KBr disc).**

(a)200℃, 2h, benzene-soluble; (b)200℃, 2h, benzene-insoluble; (c) 300℃, 2h, benzene-insoluble; (d)500℃, 2h, benzene-insoluble. ● Aromatic CH stretching vibration; ○ aliphatic CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> stretching vibration; ■ aliphatic CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> bending vibration; □ CCl stretching vibration; ▲ aromatic CCl bending vibration

**Table 2** Effect of reaction time.  
Reaction conditions: anthracene/CCl<sub>4</sub> mass ratio=20/31

Expt. No.	Temperature (°C)	Time (h)	Pressure (MPa)	Yield of benzene-insolubles (g)	Yield of gaseous products (g)	HCl gas produced (g)
18	300	0	4.80	18.4	0.31	7.89
19		0.5	4.41	18.4	0.41	8.71
15		2	2.94	16.8	0.22	4.27
36		4	5.88	20.1	1.06	14.80
32	400	0	3.92	18.8	1.54	12.21
5		2	5.10	21.7	0.46	14.24

Properties of carbonaceous product					
Expt. No.	C (wt %)	H (wt %)	Cl (wt %)	Atomic (H + Cl)/C	Density (g/cm <sup>3</sup> )
18	91.5	3.45	5.1	0.47	1.42
19	91.1	3.25	5.6	0.45	1.41
15	92.6	3.6	3.8	0.48	1.39
36	88.6	2.65	8.8	0.39	1.33
32	91.7	2.55	5.7	0.355	1.39
5	89.75	2.25	8.0	0.33	1.49

**Table 3** Effect of amount of carbon tetrachloride.  
Reaction conditions: time 2h

Expt. No.	Temperature (°C)	Sample/CCl <sub>4</sub> (g/g)	Pressure (MPa)	Yield of benzene-insolubles (g)	Gas yield (g)	HCl yield (g)
43	400	20/62	9.81	25.9	1.95	22.80
5		20/31	5.10	21.7	0.46	14.24
11		20/16	5.88	18.1	1.36	1.40
12		20/8	3.53	13.9	1.05	3.35
14		20/1.3	1.18	12.4	0.70	0.10
44		20/0.3		2.3	0.12	Trace
15	300	20/31	2.94	16.8	0.22	4.27
46		20/3.3	0.49	7.5	0.40	1.80

Properties of carbonaceous product					
Expt. No.	C (wt %)	H (wt %)	Cl (wt %)	Atomic (H + Cl)/C	Density (g/cm <sup>3</sup> )
43	81.25	1.9	16.9	0.345	1.52
5	89.75	2.25	8.0	0.33	1.49
11	91.7	2.35	5.9	0.33	1.52
12	92.5	3.1	4.4	0.42	1.46
14	93.2	3.3	3.5	0.44	1.44
44	90.4	3.4	6.2	0.47	1.56
15	92.6	3.6	3.8	0.48	1.39
46	91.7	3.2	5.1	0.44	1.20

影響を検討した。Table 3に結果を示した。

いずれの反応温度においても重縮合体、ガス状生成物、HClの収率は使用CCl<sub>4</sub>量の増加とともに増し、重縮合体の(H+Cl)/C原子比も増した。これらの結果は明らかにCCl<sub>4</sub>量の増加がAnの重縮合を促進させたことを示しており、CCl<sub>4</sub>量の増加が反応を促進させるラジカル濃度の増加と関連づけられようし、生成したHClが自触的作用をすることも考えられる。

重縮合体の比重値には変動はあるが、CCl<sub>4</sub>使用量の増加とともに増す傾向が認められた。

### 2. 3. 5 重縮合体の比重と(H+Cl)/Cとの関係

炭化水素化合物の比容積(1/helium density)とH/Cとの間には相関の成立することが知られている<sup>8,9)</sup>。

ここでは重縮合体のブタノール比重に基づく比容積と

(H+Cl)/C原子比との関係をプロットし、Fig. 2に示した。

一般的に、ブタノール比重はヘリウム比重より小さいので、プロットされた値はfa (aromaticity)=1を越えている。しかし、この結果は少なくとも重縮合体が高芳香族性であることを示している。

### 2. 3. 6 想定される反応機構

(1)本実験条件下でCCl<sub>4</sub>は容易にラジカルに解離すること、(2)重縮合体はC, H, Clで構成され、高芳香族性であること、(3)HClとCH<sub>4</sub>が主ガス状生成物であること、(4)CHCl<sub>3</sub>やCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>が未反応CCl<sub>4</sub>中に含まれていること、(5)脂肪族性のCHやCH<sub>2</sub>基が重縮合体分子中に観察されること、などが明らかになった。

本オートクレーブ中の400℃の条件下でもCCl<sub>4</sub>単身の



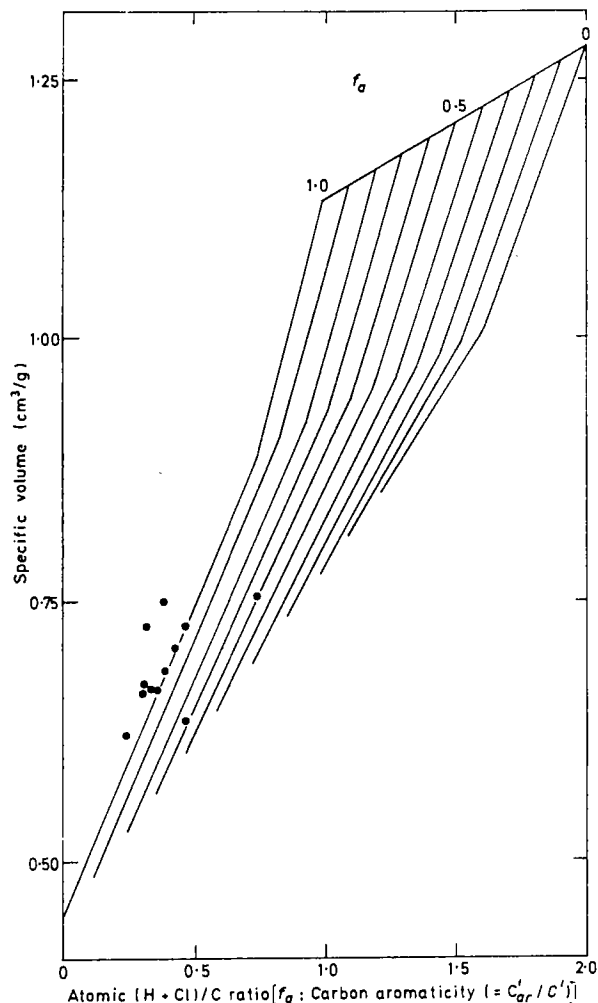


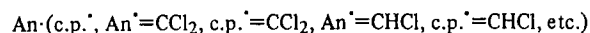
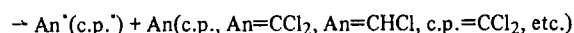
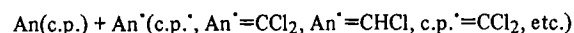
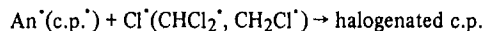
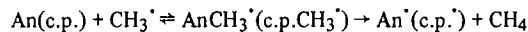
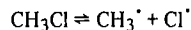
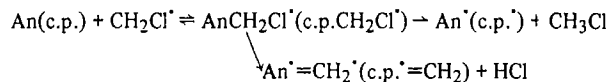
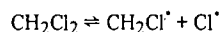
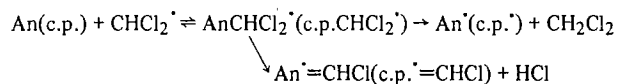
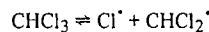
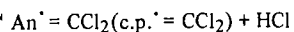
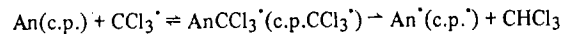
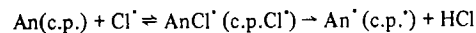
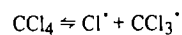
Fig. 2 Relation between specific volume (1/butanol density) and atomic (H+Cl)/C ratio for the carbonaceous products

解離度はそれほど高くないので、反応(1)はラジカル受容体が存在してのみ促進される。Anはラジカル受容体あるいはラジカル媒体として作用すると考えられる。さらに、AnはCCl<sub>4</sub>の代わりにCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を用いても重縮合体に変化することが確認された。例えば、48gのCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中で20gのAnを反応させて19gの重縮合体を得ることができた。また、同じ条件下で30gのポリエチレンから16gのベンゼン不溶重縮合体を得ている。

これらの事実から、以下のような反応機構が提案される。

ここでAnはアントラセンを、C.P.は重縮合体を意味する。

重縮合反応はラジカルの生成に大きく依存し、クロル化された重縮合体からのHClの放出、すなわちクロルラ



→ polymerized products

Halogenated c.p. → HCl + high aromaticity c.p.

ジカルによる水素の引き抜きによって縮合が促進される。ラジカル濃度を決定するCCl<sub>4</sub>量、ラジカル受容体となる原料の水素含量とタイプ（脂肪族、芳香族、不飽和化合物）が生成重縮合体の性質を左右することになる。

### 2. 3. 7 光学異方性組織構造の観察

本反応では、比較的低い温度領域で縮合度の高い重縮合体を誘導することができる。

このような重縮合体の偏光顕微鏡観察では、Fig. 3に示した反応条件下で光学異方性組織構造の発現が認められた。図中□印は光学異方性組織構造の発現を、○印は発現を確認できなかったことを示す。さらに印内の数字は使用したCCl<sub>4</sub>量を意味する。図中点線で示した上部の実験条件下で光学異方性組織構造の発現が確認できたことになる。

200℃では多量のCCl<sub>4</sub>を用いた場合でも重縮合体は等

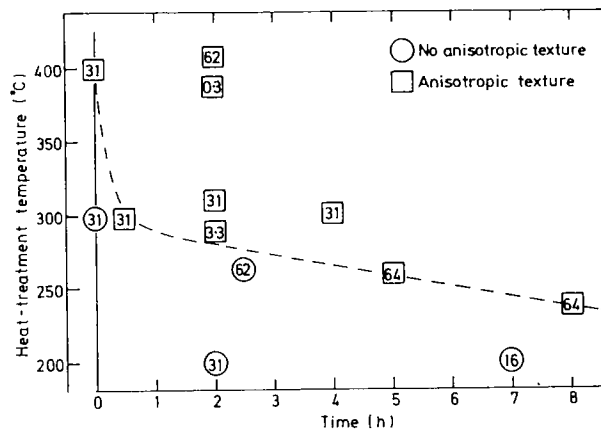


Fig. 3 Optical anisotropy in carbonaceous products at various temperatures and times

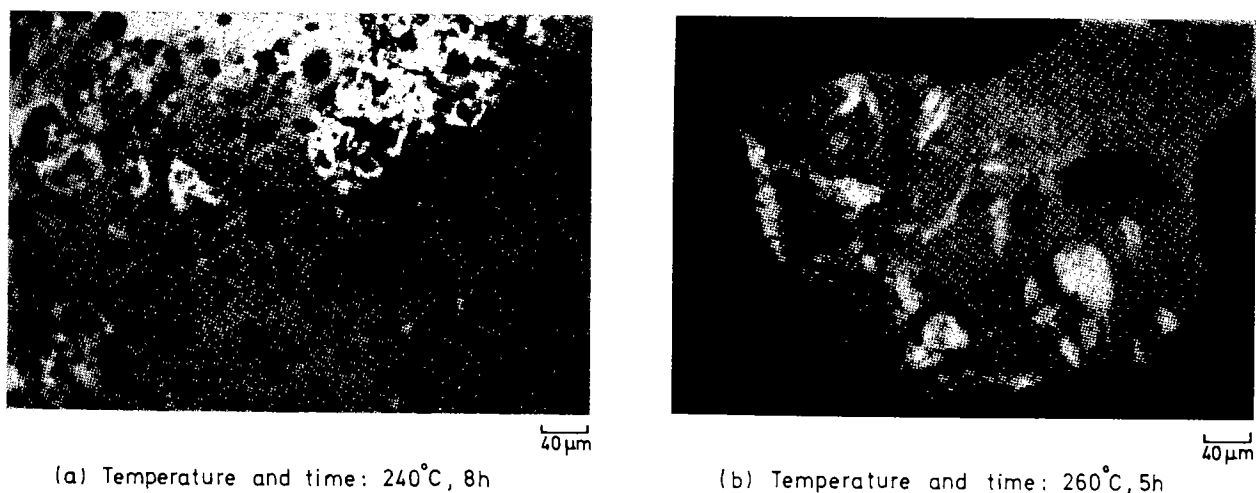


Fig. 4 Optical micrographs of the products from anthracene (crossed nicols)

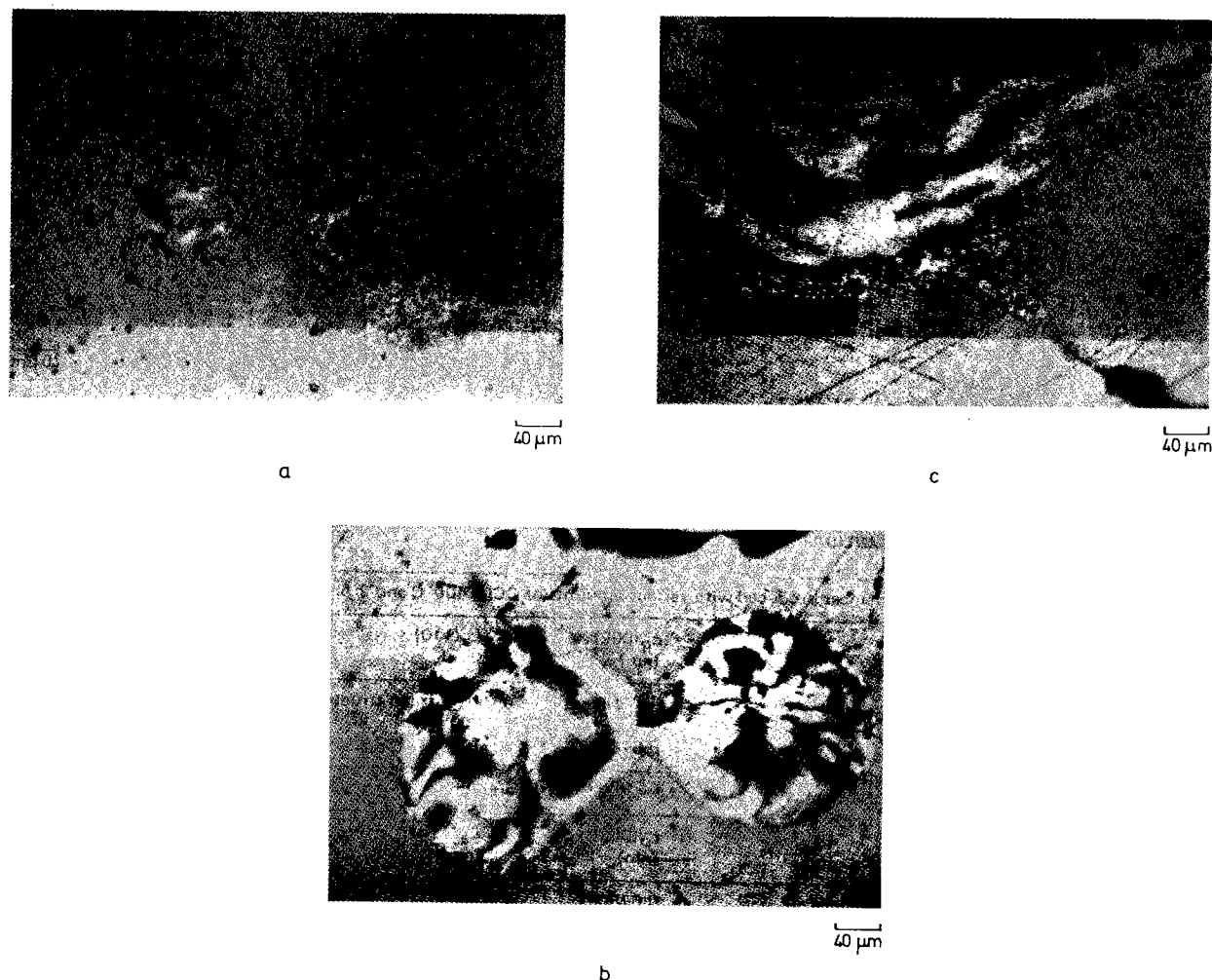


Fig. 5 Optical micrographs of the products from anthracene (crossed nicols). 300°C, 2h

方性であり、240°C, 5hrにおいて異方性組織構造の発達  
が認められ (Fig. 4(a)), 260°C, 5hrでは局部的である  
が流れ模様が観察された (Fig. 4(b))。通常の反応温度  
よりも遥かに低い温度で光学異方性組織構造が形成され

ることが本反応の典型的な特徴といえる<sup>1,10,11,12</sup>。

300°C, 2hrならびに400°C, 0hrの条件下での重縮合体  
ではそのマトリックス中に局部的であるが微細モザイク  
構造がされた。300°C, 2hr, An/CCl<sub>4</sub>=21g/64gの条

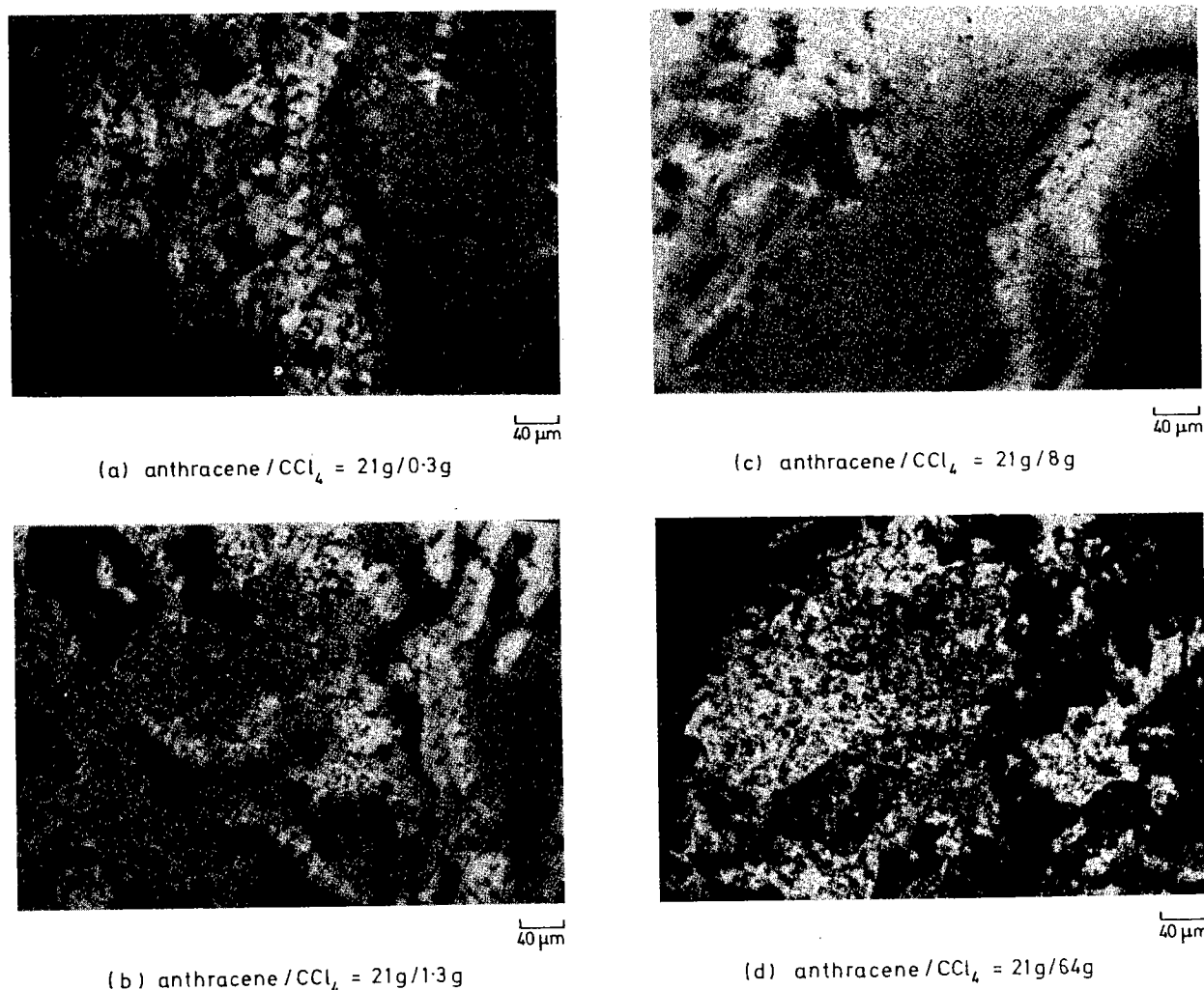


Fig. 6 Optical micrographs of the products from anthracene (crossed nicolas). 400°C, 2h

Table 4 An example of graphitization

(a) Graphitization of carbonaceous substances produced with various amounts of CCl <sub>4</sub> , 400°C and 2 h. Conditions: HTT 3000°C, time 0.5 h						
Anthracene/CCl <sub>4</sub> (g/g)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	L <sub>c</sub> (002) (nm)	c <sub>o</sub> (002) (nm)	L <sub>a</sub> (110) (nm)	a <sub>o</sub> (110) (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
20/31	1.49					1.85
20/16	1.48	26	0.6754	100	0.2457	2.05
20/8	1.43	39	0.6738	100	0.2459	2.06
High degree of turbostratic structure						
(b) Graphitization of carbonaceous substance at anthracene/CCl <sub>4</sub> = 20/31, 300°C and 2 h						
HTT (°C)	Time (h)	L <sub>c</sub> (002) (nm)	c <sub>o</sub> (002) (nm)	L <sub>a</sub> (110) (nm)	a <sub>o</sub> (110) (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
3000	0.5	14	0.6780	39	0.2458	2.11
2500	2	12	0.6805	17	0.2460	2.05
1300	2	3.6	0.6919			1.85

件下では、Fig. 5に示すように球晶（微細モザイク）から流れ模様に到る光学異方性組織構造の形成が認められた。この場合にはまず微細モザイク構造が現れ、これが合体して粗モザイク構造へ発達し、さらにこれが合体して流れ模様に形成する。小さな流れ模様が粗モザイクを取り囲み、粗モザイクは微細モザイクで取り囲まれた構

造となって、さらに等方性構造が取り囲んでいる(Fig. 5(a))。Fig. 5(b)は二個の流れ模様構造が合体成長したことを、Fig. 5(c)は大きく成長した流れ模様が微細モザイクと等方性構造に取り囲まれていることを示している。

Fig. 6は、400°C、2hrの条件下、CCl<sub>4</sub>使用量を変えて光学異方性組織構造を観察した結果である。CCl<sub>4</sub>が添

加されなければAnは重縮合しない。しかし、Fig. 3に示すように $\text{CCl}_4$ 量を増すと重縮合反応が促進され、光学異方性組織構造の発現にも大きな影響を与えている。 $\text{An}/\text{CCl}_4=21\text{g}/0.3\text{g}$ では等方性構造の中に球晶と球晶の合体構造が現れ(Fig. 6(a))、 $\text{An}/\text{CCl}_4=21\text{g}/1.3\text{g}$ では粗モザイク構造と流れ模様の著しい発達が観察された(Fig. 6(b))。同じような傾向が $\text{An}/\text{CCl}_4=21\text{g}/8\text{g}$ でも見られたが、モザイク構造の割合が流れ模様構造のそれよりも遥かに高かった(Fig. 6(c))。さらに $\text{CCl}_4$ 使用量を増した場合では、流れ模様構造は観察困難になりモザイク構造が主成分となった。すなわち、異方性構造が減少し、非結晶性の重縮合体は多孔性となった。

これらの結果は、低温で多量の $\text{CCl}_4$ を用いて得られた重縮合体は平面分子の比較的良好な配向性を持っているに対して、より高温で得られる重縮合体は重縮合反応が急激に起きるため三次元ネットワーク構造が発達して乱れた分子配向を取ることを意味している。

### 2. 3. 8 グラファイト化

Table 4にAn重縮合体のグラファイト化結果を示した。 $\text{CCl}_4$ 使用量を変えて調製した重縮合体を $3000^\circ\text{C}$ 、 $0.5\text{ hr}$ 高温熱処理し、熱処理体の結晶子の大きさ、格子定数、比重を測定した(Table 4(a))。少量の $\text{CCl}_4$ を用いて調製された重縮合体は結晶子の発達した炭素を与えた。すなわち、流れ模様構造の発達した重縮合体はグラファイト構造の発達した炭素を、モザイク構造の発達した重縮合体は乱層構造の炭素を与えた。これらは他の研究者の結果と一致するものであった。

Table 4(b)は、熱処理温度の影響を調べた結果である。熱処理温度の上昇により結晶子の成長は加速されているが、原料中に流れ模様体が形成されていなかったこと、C-C結合の再配列も困難であったことから、十分な成長は見られなかった。

## 2. 4 結 言

$\text{CCl}_4$ の存在下でAnは通常の熱分解温度よりも遥かに低い温度で効率的に重縮合し、かつ重縮合体中には光学異方性組織構造の発達が認められた。

本重縮合反応は $\text{CCl}_4$ の解離に基づくラジカルに誘発され、このためラジカル濃度を決定する $\text{CCl}_4$ 量が反応の促進ならびに光学異方性組織構造の発現に大きく影響することが分かった。

重縮合体のグラファイト化性は光学異方性組織構造と関連づけられ、流れ模様のもったものはグラファイト構造の発達した、モザイク構造体からは乱層構造の炭素体が得られた。

## 文 献

- 1) Brooks J.D. and Taylor G.H., Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 4 (Ed. P.L. Walker Jr), p243, 1968, Dekker, New York
- 2) Fitzer E., Mueller K. and Schaefer W., Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 7 (Ed. P.L. Walker Jr), p237, 1968, Dekker, New York
- 3) Marsh H. and Warburton A.P., *J. Appl. Chem.*, **20**, 133 (1970)
- 4) Ohtani S. and Oya A., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*, **73**, 1110 (1971)
- 5) Mochida I., Kudo K., Fukuda N. and Takeshita K., *Carbon*, **13**, 135 (1975)
- 6) Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3, (Ed. R.E. Kirk and D.F. Othmer), p191, 1960, Maruzen
- 7) Morita M., Takeda S. and Hirose K., *Abstr. No. 3128, 27th Nat. Mtg of the Chemical Society of Japan*, April 1974, Osaka
- 8) Van Krevelen D.W. and Chermis H.A.G., *Fuel*, **33**, 79 (1954)
- 9) Kitayama Y., Hosoi T. and Takeya G., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1975**, 127
- 10) White J.K., Guthrie G.L. and Gardner J.O., *Carbon*, **5**, 517 (1967)
- 11) Honda H., Kimura H., Sanada Y., Sugawara S. and Huruta T., *Carbon*, **8**, 181 (1970)
- 12) Brooks J.D. and Taylor G.H., *Carbon*, **3**, 185 (1965)
- 13) Pacault A., Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 7 (Ed. P.L. Walker Jr), p107, 1971, Dekker, New York

### 3 ハロゲン化炭素中での芳香族類の重縮合反応性と生成重縮合体の性状\*

広沢 邦男, 森田 幹雄

#### 3.1 緒言

通常の炭素材料の製造において、300~500℃で生成する重縮合体(炭素前駆体)の性状が最終炭素製品の品位を決定してしまうために、炭素前駆体の性状制御は極めて重要である。このため、酸化法<sup>1)</sup>、接触法<sup>2)</sup>、水素化法<sup>3)</sup>などの前処理方法が検討され、黒鉛化性などの諸性状を広く変えることのできる炭素材料の製造が可能になりつつある。

著者らは、アントラセンなどの有機化合物を四塩化炭素存在下、オートクレーブ中で反応させたときに従来の重縮合温度よりも低い温度で重縮合体が生成し、さらに光学異方性組織構造も低い温度で発達することを報告した<sup>4)</sup>。この反応は、四塩化炭素の熱分解によって生成するラジカルの水素引き抜きによる重縮合反応であるので、この反応を制御することによって生成炭素前駆体の性状制御が可能になると考えられる。

このような観点から、本報告では出発原料の分子構造や炭素化促進剤としてのハロゲン化炭素の違いが、原料の重縮合性や生成重縮合体(炭素前駆体)の光学異方性組織構造の発達に与える影響を明らかにしようとした。すなわち、ベンゼンからピレンに至る15種類の芳香族類を四塩化炭素存在下で重縮合し、重縮合体の収率および性状分析結果から重縮合反応性の相違を、生成重縮合体の偏光顕微鏡観察結果から光学異方性組織構造の発達の相違を比較検討してみた。さらに、上記の結果から重縮合反応性の異なるアントラセンとオクタヒドロアントラセンを原料として、これらをジクロロメタンからヘキサクロロメタンまでの4種類のハロゲン化炭素と反応させ、上記と同様な手法によってハロゲン化炭素の触媒作用と光学的異方性組織構造の発達の違いを比較考察した。

#### 3.2 実験

##### 3.2.1 原料

重縮合原料として用いた15種類の芳香族類および触媒としての4種類のハロゲン化炭素は、Table 1のとおりであり、精製することなくそのまま実験に使用した。

##### 3.2.2 実験装置と実験方法

実験装置をFig. 1に示す。反応装置は、SUS32製内容積76mlの小型オートクレーブであり、SUS27製の均熱ブロック中にこのオートクレーブ2本を挿入し溶融塩浴中で加熱した。反応温度は均熱ブロック中心部にCA熱電対を入れて測定した。

小型オートクレーブに原料5gと触媒としてのハロゲン化炭素の所定量を詰め、窒素ガスで内部を置換したのち、2.7℃/minの昇温速度で所定の反応温度まで昇温し所定の時間反応を続行した。反応終了後は放冷した。400℃から200℃まで降温するに要した時間は約3時間であった。なお、ベンゼン(288.5℃)ならびにハロゲン化炭素類(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:237℃, CHCl<sub>3</sub>:262.9℃, CCl<sub>4</sub>:283.1℃)の臨界温度は本実験温度よりも低いので、これらは気相状態で反応に関与していると考えられる。

Table 1 Source and grade of reagents

Aromatics-Reactants			
(A-1)	Benzene	G.R	Kishida Kagaku Co.
(A-2)	Naphthalene	E.P	Wako Junyaku Co.
(A-3)	Tetralin	G.R	Kishida Kagaku Co.
(A-4)	Decaline	G.R	Kishida Kagaku Co.
(A-5)	Biphenyl	E.P	Kishida Kagaku Co.
(A-6)	Acenaphthene	E.P	Tokyo Kasei Kogyo Co.
(A-7)	Anthracene	G.R	Kishida Kagaku Co.
(A-8)	9,10-Dihydroanthracene	G.R	Kishida Kagaku Co.
(A-9)	1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroanthracene	—	Wako Junyaku Co.
(A-10)	Phenanthrene	E.P	Tokyo Kasei Kogyo Co.
(A-11)	9,10-Dihydrophenanthrene	G.R	Tokyo Kasei Kogyo Co.
(A-12)	1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrophenanthrene	E.P	Tokyo Kasei Kogyo Co.
(A-13)	Pyrene	E.P	Tokyo Kasei Kogyo Co.
(A-14)	Chrysene	—	Tokyo Kasei Kogyo Co.
(A-15)	Triphenylmethane	G.R	Tokyo Kasei Kogyo Co.
Carbon halides-Additives			
(C-1)	Dichloromethane	G.R	Kishida Kagaku Co.
(C-2)	Trichloromethane	G.R	Kishida Kagaku Co.
(C-3)	Tetrachloromethane	G.R	Kishida Kagaku Co.
(C-4)	Hexachloroethane	G.R	Kishida Kagaku Co.

\* : 石油誌, 30, p36-46 (1987) より転載  
(石油学会より転載許可)

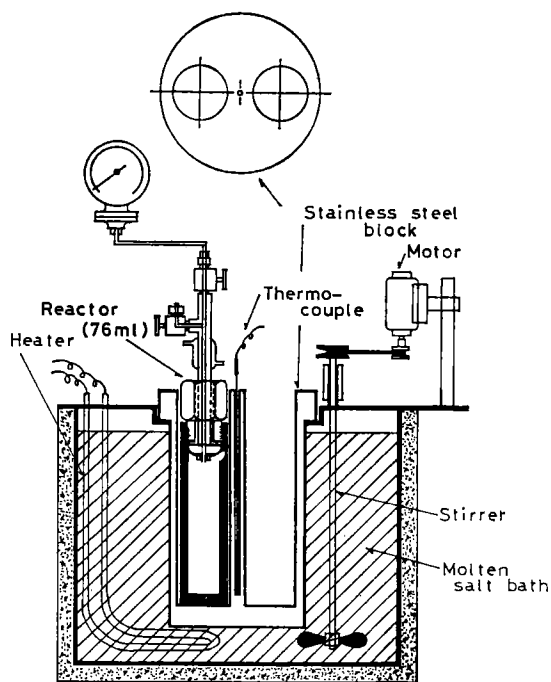


Fig. 1 Reaction apparatus

### 3. 2. 3 重縮合生成物の処理方法および性状分析方法

本反応では、ガス状生成物として塩化水素ガスと炭化水素ガス類が、固体状生成物として重縮合物質がオートクレーブ底部に未反応原料やテトラクロロメタンおよび反応中間生成物とともに回収された。

生成した塩化水素ガスは、アルカリ水溶液に吸収させて定量した。その他の生成ガス状物は、前報<sup>4)</sup>と同一方法によりガスクロマトグラフィーで分析し、組成分析結果と全ガス量からガス生成量を算出した。

固体状生成物は、ガラス繊維製の円筒ろ紙に取り出しソックスレー抽出器にてベンゼン抽出し、その不溶分量を重縮合生成物量 (BI: 炭素前駆体) とみなして重縮合物収率を算出したのち、性状分析および顕微鏡観察試料として用いた。BIのCおよびHの元素分析はセミマイクロ元素分析計を用いて測定し、塩素含量は $100 - (C + H)$  %として算出した。また、比重はブタノール浸漬法によった。

なお、重縮合物収率に関する実験精度は、オートクレーブ実験であるため $\pm 5\%$ 程度である。しかし、反応の傾

Table 2 Results of carbonization of aromatics in  $CCl_4$ .  
React. conditions: time 2hr, aromatics/ $CCl_4$ =5g/2ml

Aromatics	Aromatics/ $CCl_4$ (mol ratio)	BI (wt%)			Gas (wt%)			HCl (g)			
		300°C	350°C	400°C	300°C	350°C	400°C	300°C	350°C	400°C	
A-1	<chem>c1ccccc1</chem>	0.064/0.021	—	—	3.2	—	—	0.6	—	—	—
A-2	<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	0.039/0.021	38.3	49.4	58.2	0.4	0.5	0.5	1.5	1.6	1.8
A-3	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3ccccc32</chem>	0.038/0.021	—	8.9	9.3	—	2.9	3.5	—	2.4	2.2
A-4	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4ccccc43</chem>	0.037/0.021	—	—	5.8	—	—	2.0	—	—	2.2
A-5	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4c3ccccc4</chem>	0.032/0.021	65.5	67.6	50.9	1.7	0.9	0.8	1.0	1.7	1.6
A-6	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4c3ccccc4</chem>	0.032/0.021	45.4	52.3	63.6	1.0	2.4	0.7	1.2	2.0	0.8
A-7	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4c3ccccc4</chem>	0.028/0.021	52.4	59.3	82.8	0.3	1.8	1.9	0.8	1.3	0.7
A-8	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4c3ccccc4</chem>	0.028/0.021	34.9	49.4	75.7	0.4	0.8	0.9	2.3	0.7	0.5
A-9	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4c3ccccc4</chem>	0.027/0.021	8.6	10.2	20.0	1.2	1.9	1.3	2.1	0.9	1.0
A-10	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4c3ccccc4</chem>	0.028/0.021	57.2	63.1	71.7	1.3	—	1.8	1.6	—	0.3
A-11	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4c3ccccc4</chem>	0.028/0.021	27.8	26.8	30.6	0.7	1.2	5.8	2.1	2.3	0.9
A-12	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4c3ccccc4</chem>	0.027/0.021	—	8.6	12.4	—	3.6	6.3	—	2.4	2.3
A-13	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4c3ccccc4</chem>	0.025/0.021	38.5	43.1	43.0	0.9	0.3	1.3	—	1.0	1.0
A-14	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4c3ccccc4</chem>	0.022/0.021	43.0	40.6	48.6	0.2	0.3	1.1	0.5	1.0	1.0
A-15	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4c3ccccc4</chem>	0.020/0.021	7.7	5.8	48.1	0.5	0.5	1.4	1.8	0.6	1.7

向を比較考察することは可能と考えた。

### 3. 2. 4 偏光顕微鏡観察

顕微鏡観察試料は、得られたBIをアクリル樹脂に包含させ約150℃で加压成型したのち、常法に従って研磨し作製した。使用した顕微鏡は、ライツ社製の反射偏光顕微鏡であり、キセノンランプを光源として直光ニコル下で観察した。

## 3. 3 実験結果と考察

### 3. 3. 1 芳香族類の重縮合

Table 1 に示した15種類の芳香族類をテトラクロロメタン存在下、原料/CCl<sub>4</sub>=5g/2ml(3.2g)、反応時間2時間の条件下で反応温度を300, 350, 400℃に変化させて重縮合した。結果をTable 2 に示した。

本反応における反応圧力は、反応温度や原料の種類によって約5~50kg/cm<sup>2</sup>間に変化し、水素含量の高い原

料が高い反応圧力を示した。

Table 2 の結果をみると、通常では熱分解が起こり難い300℃という温度でも芳香族類は7.7~65.5%の範囲内でベンゼンに不溶な重縮合物に転化し、反応温度の上昇とともにBI、ガス、塩化水素の生成量はおおむね増加する傾向があり、重縮合反応の進行したことが明らかである。

塩化水素以外のガス状生成物は、水素、メタン、エタン、プロパン、ブタン類であり、反応温度が低い場合には水素が主成分であるが、反応温度の上昇に伴って炭化水素ガス類の割合が相対的に増加し、特にメタンの増加が顕著であった。例えば、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, -オクタヒドロフェナントレン (A-12) の400℃の反応では、6.3%のガスが生成し、その組成はH<sub>2</sub>=41.9, CH<sub>4</sub>=49.2, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>=3.7, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=0.7, C<sub>4</sub>-gas=4.3 (mol%)であった。

#### 3. 3. 1. 1 重縮合反応性

本反応における芳香族類の重縮合反応性を分子構造の特徴によって比較考察するために、BIへの転化率を基準として整理してみた。結果をFig. 2~4 に示した。

Fig. 2 に示した如く、ベンゼン単環分子が連結した芳香族類では、ベンゼン (A-1) が最も反応性に乏しかったが、400℃においてわずかにBIの生成が認められた。

ビフェニル (A-5) のようなベンゼン単環連続分子になると重縮合反応は顕著になり、300℃で約65%のBIが生成した。しかし、400℃での収率が50%に落ちた理由は明らかでなく、今後の課題である。脂肪族炭素を介した単環連続分子であるトリフェニルメタン (A-15) で

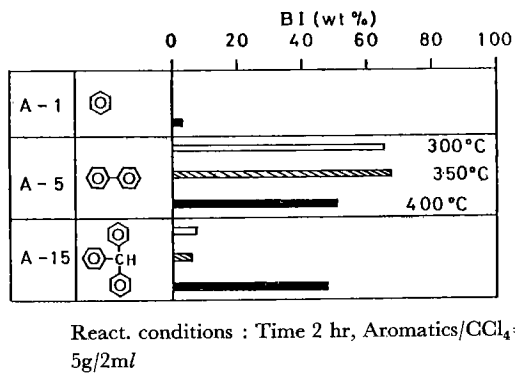


Fig. 2 Comparison of yields of BI from monocyclic-aromatics

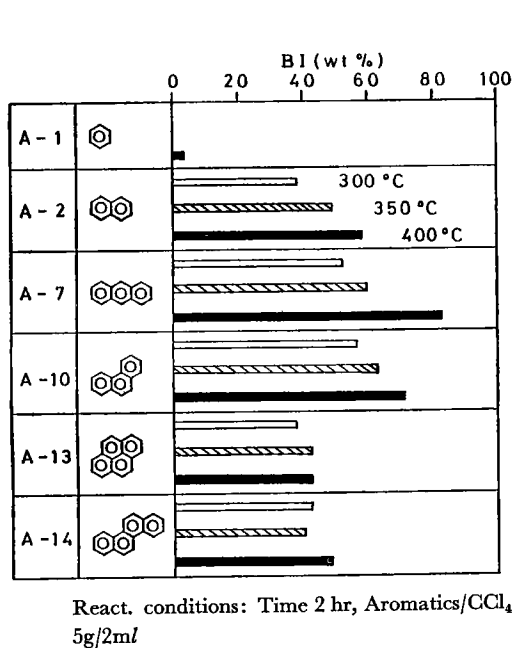


Fig. 3 Comparison of yields of BI from polycyclic-aromatics

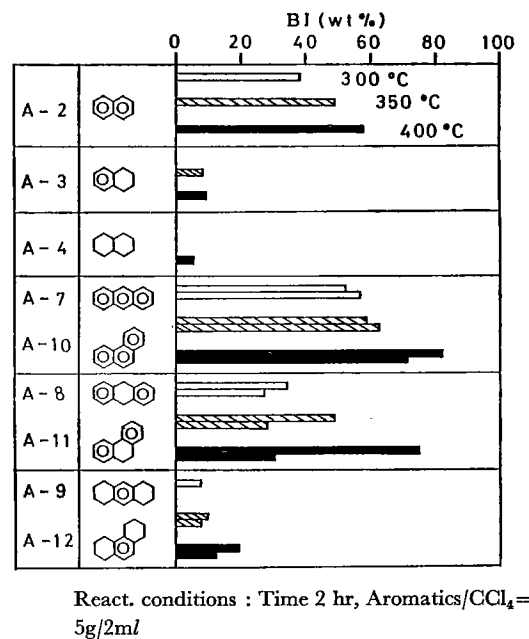


Fig. 4 Comparison of yields of BI from polycyclic and partially hydrogenated-aromatics

はこれ自身ラジカルへの解離が容易である性質を有する<sup>9)</sup>ものの、反応温度が低い場合にはBIの生成量が低く、400℃に至って重縮合が急激に進行し約50%のBIが生成した。低温において反応性が乏しい理由は(A-15)ラジカル共鳴による安定化や立体障害のためにクロロラジカルやフラグメントラジカルとの結合が妨げられることが一因として推察される。

Fig. 3にはLin-型, Ang-型, Peri-型など分子形状の違いと芳香族縮合環数の違いによる重縮合反応性の相違を比較した。

ベンゼン(A-1), ナフタリン(A-2), アントラセン(A-7)の順序で縮合環数の増加とともにBI生成量も増加しており、重縮合反応性はこの順番で高い。また、Lin-型とAng-型構造分子の比較では(A-7)とフェナンスレン(A-10)との間の明りょうな相違は認め難いが、ピレン(A-13), クリセン(A-14)の結果と比べると、(A-7)より環数が多いにもかかわらずBI生成量が少ないことから、Lin-型分子がAng-型やPeri-型分子よりも重縮合性の良好な傾向を知ることができる。

Fig. 4には、芳香族と脂環芳香族の重縮合反応性の比

較結果を示した。
















二環分子, 三環分子のいずれの場合にも水素付加割合の増加とともにBI生成量は減少し、デカリン(A-4)では400℃で、(A-12)では350℃でBIの生成が認められ、縮合環数が少なく、水素付加割合の高い化合物ほどテトラクロロメタン中での重縮合反応性の低いことが明らかである。また、アントラセン系とフェナンスレン系を比べると、アントラセン系においてBI生成量が多い傾向にあり、脂環芳香族においてもLin-型構造分子が反応性に富んでいるといえよう。

本反応はラジカル反応であるので、原料とテトラクロロメタンの分解によるフラグメントラジカルとの反応性の相違が、重縮合反応性の相違として観察されると考えられるが、原料分子の幾何学的形状も重縮合反応性に影響を与える一要素なのであろう。

### 3. 3. 1. 2 生成重縮合体の性状















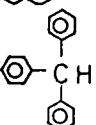
Table 3にBIの元素分析結果を、Table 4には原料H/C値, 元素分析結果より算出した(H+Cl)/C値, ならびに比重測定結果を示した。

Table 3 Elemental analysis of BI  
React. conditions: time 2hr, aromatics/CCl<sub>4</sub>=5g/2ml

Aromatics	Elemental Analysis (wt%)									
	300°C			350°C			400°C			
	H	C	Cl	H	C	Cl	H	C	Cl	
A-1		—	—	—	—	—	—	—	—	
A-2		3.5	77.8	18.9	4.0	90.7	5.4	3.5	93.9	2.6
A-3		—	—	—	3.1	80.3	16.6	4.2	95.6	0.2
A-4		—	—	—	—	—	—	4.3	92.7	2.9
A-5		4.9	81.6	13.5	4.7	85.2	10.1	4.1	87.6	8.3
A-6		3.5	96.6	tr.	4.1	92.1	3.8	3.3	92.2	4.6
A-7		4.1	82.0	13.9	3.9	95.0	1.1	4.0	90.7	5.4
A-8		4.1	92.8	3.1	3.7	96.3	tr.	4.0	82.7	13.4
A-9		4.9	94.1	0.9	4.1	82.1	13.9	4.4	86.3	9.3
A-10		3.6	86.4	10.1	3.4	88.0	8.6	3.5	92.1	4.4
A-11		4.0	90.5	5.5	3.5	90.7	5.9	3.5	91.5	5.0
A-12		—	—	—	4.9	86.6	8.5	4.4	93.2	2.4
A-13		3.5	93.5	3.0	3.9	91.2	4.9	3.1	91.8	5.1
A-14		3.6	82.7	13.7	3.0	88.9	8.1	3.4	87.1	9.5
A-15		3.8	86.9	9.3	4.1	86.0	10.0	4.7	94.9	0.4



**Table 4 Properties of BI**  
React. conditions: time 2hr, aromatics/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$

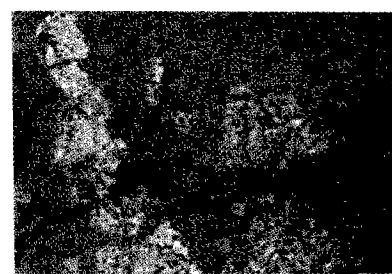
Aromatics	H/C of Aromatics	(H+Cl)/C			Density (g/ml)			
		300°C	350°C	400°C	300°C	350°C	400°C	
A-1		1.00	—	—	—	—	—	
A-2		0.80	0.62	0.55	0.45	1.76	1.67	1.71
A-3		1.20	—	0.54	0.53	—	—	—
A-4		1.80	—	—	0.57	—	—	—
A-5		0.83	0.78	0.70	0.59	1.26	1.33	1.51
A-6		0.83	0.44	0.54	0.44	1.52	1.43	1.52
A-7		0.71	0.66	0.50	0.54	1.40	1.42	1.63
A-8		0.86	0.55	0.46	0.63	—	1.35	1.35
A-9		1.29	0.63	0.65	0.64	—	—	—
A-10		0.71	0.53	0.50	0.47	1.64	1.51	1.62
A-11		0.86	0.56	0.48	0.47	—	—	—
A-12		1.29	—	0.71	0.57	—	—	—
A-13		0.63	0.46	0.54	0.42	1.70	1.64	1.65
A-14		0.67	0.58	0.43	0.51	1.57	1.38	1.71
A-15		0.84	0.56	0.61	0.60	—	—	—

生成BIの元素分析結果からは原料分子構造の特徴による性状の相違は認められないが、(H+Cl)/C値はいずれも原料H/C値より小さくなっており、縮合度の高い物質に転化したことを示している。

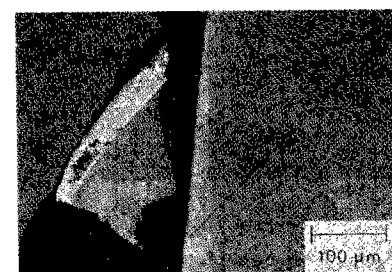
また、芳香族と脂環芳香族、たとえば、(A-2)、(A-3)、(A-4)の場合で比較すると、反応温度400°CのBIの(H+Cl)/C値は0.45、0.53、0.57と水素含量の多い試料からのBIほど大きな値となっており、縮重合反応は進行しているものの脂肪族系の水素が依然として残っていることが示唆されている。この傾向は、実験結果にバラツキがあるもののアントラセン系、フェナンスレン系でも同様に考えることができる。

一方、生成したBIの比重は測定値にバラツキはあるが、出発分子の影響が認められ、脂環構造からのBI比重は芳香族構造分子からのそれよりも小さく、(H+Cl)/C値の低いBIが大きな比重を示している。そして、反応温度の上昇とともにBIの比重は大きくなる傾向が推察される。

3. 3. 1. 3 生成縮合体の光学的異性組織構造  
BIの偏光顕微鏡観察結果をTable 5にまとめて示した。



(a)



(b)

(a) Naphthalene/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ , 350°C, 2 hr  
(b) Naphthalene/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ , 400°C, 2 hr

**Fig. 5 Optical micrograph ( $\times 250$ ) of BI from naphthalene**

反応温度300℃での生成BI中には、いずれの原料から出発した場合にもメソフェースの発生は認められず、光学的等方性を呈していた。

(A-1)： 反応温度400℃にて少量のBIを与えたが光学的異方性を示す徴候は観察されなかった。

(A-2)： 本原料のBI中には、350℃で等方性の母相マトリックス中に微細モザイク構造の発生が認められた (Fig. 5)。400℃ではメソフェースの一層の発達を期待されたが、Fig. 5(b)の如く等方性の母相が主体で部分的に微細モザイク構造が発生しているのみであった。

(A-3)： 本原料のBIの偏光顕微鏡観察結果をFig. 6に示した。350℃BIには微細モザイク、合体した粗モザイク構造が発達し、一部には流れ模様状も観察できた。400℃のBIでは粗モザイクが合体して全体が流れ模様構造となって、発達の良好な光学的異方性組織構造が確認できた (Fig. 6(b))。しかし、テトラクロロメタン添加量を増すと、等方性マトリックスが残存し、微細モザイクと粗モザイクが主体構造となっていて、流れ模様への合体が抑制される状況を生じた (Fig. 6(c))。光学的異方性組織構造の成長には添加量の適正範囲のあることを示唆する結果である。

(A-4)： 400℃の反応温度で約6%のBIを与えたが、BIは等方性の母相マトリックスを主体とし、その中に球晶、微細モザイクが観察されるのみであった (Fig. 7(a))。

(A-15)： 反応温度400℃BI中には、Fig. 7(b)のように母相マトリックス中に球晶、微細モザイク、粗モザイク構造が混在発生していることが観察された。
















(A-5)： Fig. 8(a)に示すように、400℃BI中に全体にわたって微細モザイク構造の発生を確認できた。

(A-6)： この物質においても400℃にてメソフェースの発生が認められた (Fig. 8(b))。BI面全体にわたって微細モザイクが合体した粗モザイク状構造となっているが、流れ模様への成長は観察できなかった。

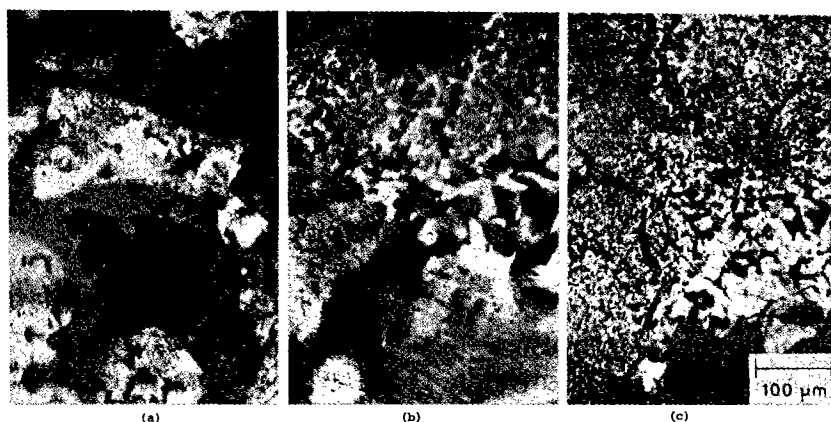
(A-7)： 前報<sup>4)</sup>の実験では通常温度よりも低い温度で

異方性構造の発生を観察したが、本実験条件下では400℃においてBI全面にわたって微細モザイクの発生が認められるのみであった (Fig. 9)。(A-7)のAlCl<sub>3</sub>存在下で

Table 5 Results of microscopic observation

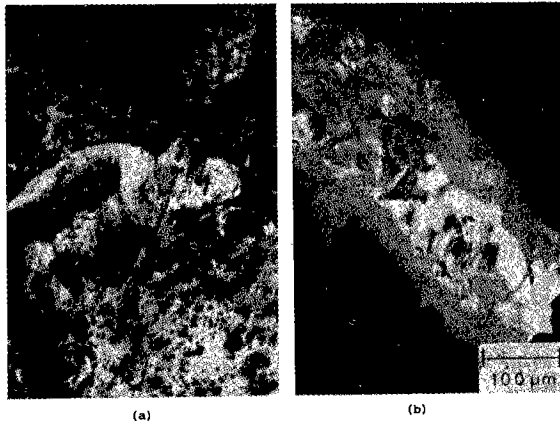
Aromatics	Anisotropy		
	300°C	350°C	400°C
A-1 	—	—	○
A-2 	○	○ □ ●	○ ●
A-3 	—	▲ ■	● ▲ ■
A-4 	—	—	○ □ ●
A-5 	○	○	○ ▲
A-6 	○	○	○ ● ▲
A-7 	○	○	●
A-8 	○	○	▲ ■ ○ ● ▲ ■
A-9 	○	○ □ ● ▲ ■	○ ● ▲ ■
A-10 	○	○	○
A-11 	○	○	○ □ ● ▲
A-12 	—	○ ● ▲ ■	○ ● ▲ ■
A-13 	○	○ □ ● ▲	○ ● ▲
A-14 	○	○	○
A-15 	○	○	○ □ ● ▲

○ : Isotropic □ : Spherules ● : Fine-mosaic  
▲ : Coarse-mosaic ■ : Large-flow pattern



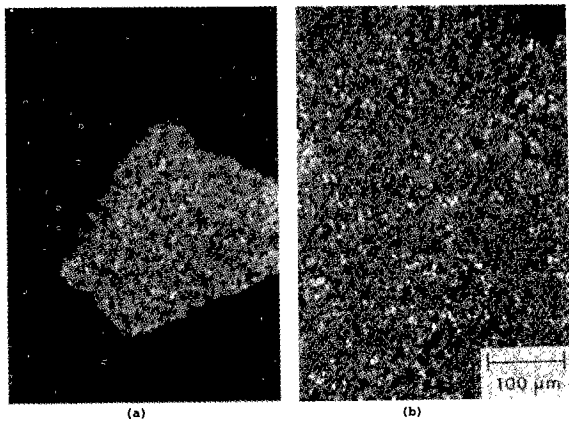
(a) Tetralin/CCl<sub>4</sub>=5g/2ml, 350°C, 2 hr, (b) Tetralin/CCl<sub>4</sub>=5g/2ml, 400°C, 2 hr  
(c) Tetralin/CCl<sub>4</sub>=5g/4ml, 400°C, 2 hr

Fig. 6 Optical micrograph (×250) of BI from tetralin



(a), (b) Aromatics/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 2 hr

**Fig. 7** Optical micrograph ( $\times 250$ ) of BI from decaline (a) and triphenylmethane (b)



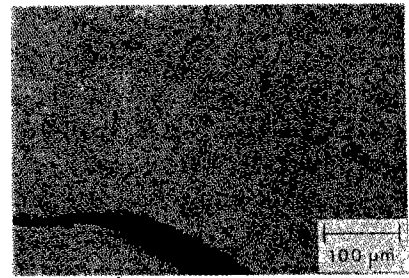
(a), (b) Aromatics/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 2 hr

**Fig. 8** Optical micrograph ( $\times 250$ ) of BI from biphenyl (a) and acenaphthene (b)

の反応<sup>6)</sup>では、良好な流れ模様構造の発達した重縮合質を与えることが知られているが、本反応の如く $400^\circ\text{C}$ で微細モザイク構造のみしか示さない理由は、縮合反応が速やかに進み過ぎるために平面分子の積層を促すよりも巨大分子化して固化してしまい、分子の移動を困難にしてしまう結果なのであろう。重縮合効率が極めて高いこともこの推測を支持する一証左と考えられる。

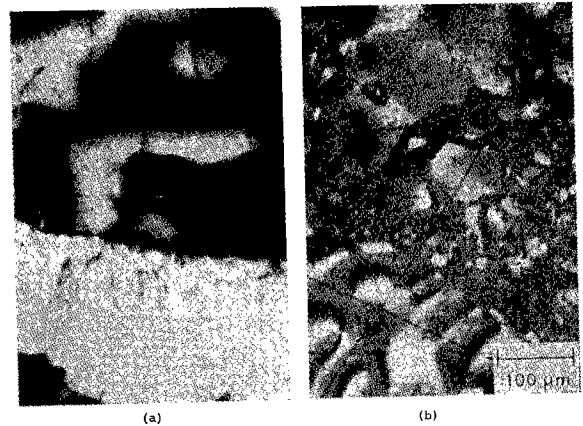
(A-8)： これを出発原料とした場合、メソフェース構造の成長は良好であり、**Fig. 10**に示す如く $350^\circ\text{C}$ で等方性のマトリックス中に粗モザイク構造がすでに発達していた。 $400^\circ\text{C}$ になると粗モザイク構造が一層発達合体して、一部には流れ模様構造を完成させていた。

(A-9)： **Fig. 11**に示すように(A-8)の場合よりも一層良好なメソフェースの形成が観察された。 $350^\circ\text{C}$ のBI中には球晶、微細モザイク、粗モザイク、流れ模様構造が確認され、 $400^\circ\text{C}$ BI中には全体にわたって粗モザイクと合体した流れ模様構造がみられた。 $400^\circ\text{C}$ でテトラクロロメタン添加量を増すと、(A-3)の観察結果と同じ



Anthracene/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 2 hr

**Fig. 9** Optical micrograph ( $\times 250$ ) of BI from anthracene



(a) Dihydroanthracene/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ ,  $350^\circ\text{C}$ , 2 hr  
(b) Dihydroanthracene/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 2 hr

**Fig. 10** Optical micrograph ( $\times 250$ ) of BI from 9,10 dihydroanthracene

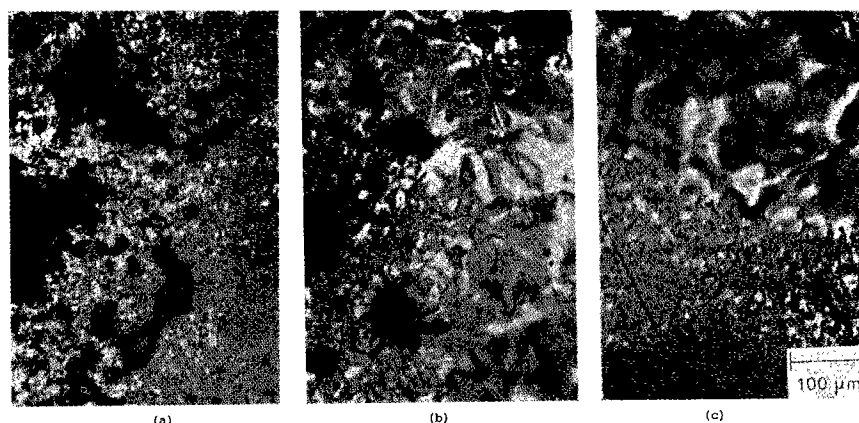
く光学的異方性組織構造の発達が抑制される傾向が知られる(**Fig. 11(c)**)。

(A-7), (A-8), (A-9)のように脂肪族性の増大とともに光学的異方性組織構造の発達は良好であり、これは $\text{AlCl}_3$ を触媒とした重縮合反応<sup>7)</sup>と同一傾向である。生成したBIの $(\text{H}+\text{Cl})/\text{C}$ 値が高く保たれている順序とこれら組織構造の発達の順序と一致することは、反応器中で生成する重縮合物の粘度が低く維持されて分子の配向を促した結果を意味するのであろう。

(A-10)： 反応温度 $400^\circ\text{C}$ にて炭素化収率が70%以上であるにもかかわらず、メソフェースの発生は認められなかった。(A-7)の場合と同じく、縮重合反応が速やかに進むために固化してしまい、二次元的な平面構造の積層が成長しにくい結果と推定される。

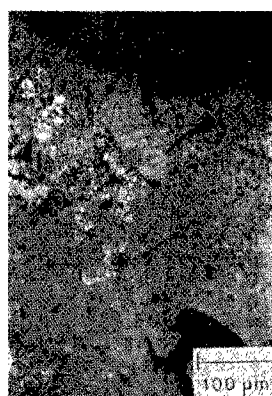
(A-11)： **Fig. 12**に示すように $400^\circ\text{C}$ において球晶、微細モザイク、粗モザイク構造の発生が認められた。しかし、(A-8)と比較するとメソフェースの発達は劣り、Lin型とAng型の分子形状による影響が示唆される。

(A-12)： **Fig. 13**に示す如く、 $350^\circ\text{C}$ BIでは母相マトリックス中に球晶、微細モザイク、粗モザイク構造が観察され、 $400^\circ\text{C}$ では粗モザイクと合体した流れ模様構造の発達が認められた。(A-11)よりもメソフェースの発



(a) Octahydroanthracene/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ ,  $350^\circ\text{C}$ , 2 hr, (b) Octahydroanthracene/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 2 hr, (c) Octahydroanthracene/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/4\text{ml}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 2 hr

Fig. 11 Optical micrograph ( $\times 250$ ) of BI from 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracene



Dihydrophenanthrene/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 2 hr

Fig. 12 Optical micrograph ( $\times 250$ ) of BI from 9,10-dihydrophenanthrene

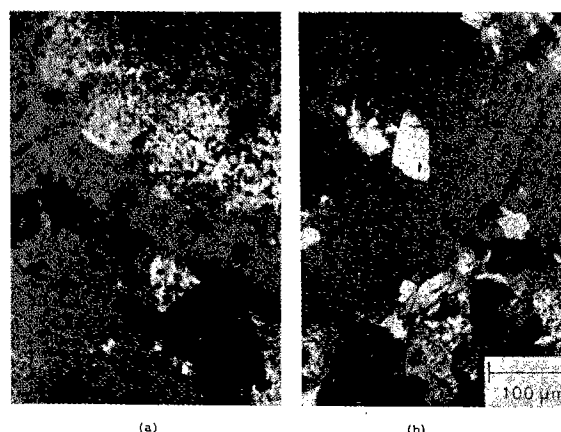
達は良好であるが、(A-9)と比べるとその発達、成長は一段劣っており、(A-8)と(A-11)の比較を合わせて考えると、Lin-型脂環芳香族が縮合した分子はAng-型からの縮合分子に比べて適度な大きさと粘性を有するため平面積層構造を作りやすいといえる。すなわち、原料分子の幾何学的形状が結果として縮合分子の積層構造に影響を与えることになる結論される。

(A-13): Fig. 14にピレンBI成分の偏光顕微鏡写真を示した。 $350^\circ\text{C}$ では等方性の母相中に球晶と微細モザイク構造の発生がみられた。 $400^\circ\text{C}$ においても $350^\circ\text{C}$ と同程度のメソフェース構造を認めるのみであった。

(A-14): 本原料の $400^\circ\text{C}$ における炭素化収率は、約60%であるがメソフェースの発生は認められなかった。(A-10)の場合と同一理由が成立するものと考えられる。

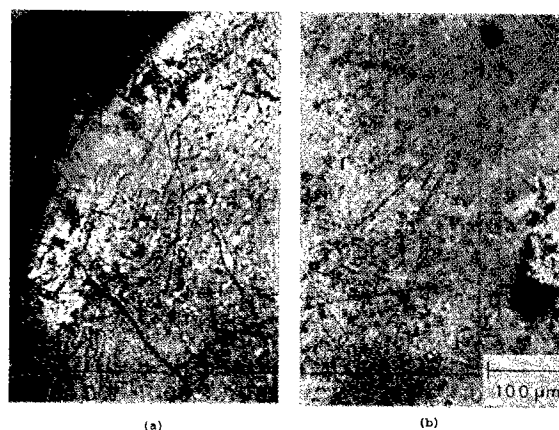
### 3. 3. 2 触媒塩素化炭素の影響

3. 3. 1の検討結果から明らかなように、(A-7)と(A-9)は重縮合反応性、光学的異性組織改造の発達も異なった特徴的な挙動を示すので、これらを原料と



(a) Octahydrophenanthrene/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ ,  $350^\circ\text{C}$ , 2 hr  
(b) Octahydrophenanthrene/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 2 hr

Fig. 13 Optical micrograph ( $\times 250$ ) of BI from 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrophenanthrene



(a) Pyrene/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ ,  $350^\circ\text{C}$ , 2 hr  
(b) Pyrene/ $\text{CCl}_4=5\text{g}/2\text{ml}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 2 hr

Fig. 14 Optical micrograph ( $\times 250$ ) of BI from pyrene

して塩素化炭素促進剤の重縮合促進作用と光学的異方性組織構造へ及ぼす影響を反応温度350℃, 反応時間2時間, 原料/塩素化炭素=0.028/0.021 (mol/mol) の条件下で比較検討した。結果をTable 6に示した。

### 3. 3. 2. 1 触媒作用

(A-7), (A-9) のいずれの場合も重縮合促進剤としての添加剤の塩素含有割合が高いほど, BIの生成量が増したことから, ジクロロメタン (C-1), トリクロロメタン (C-2), テトラクロロメタン (C-3), ヘキサクロロエタン (C-4) の順序で重縮合促進作用の大きいことが明らかである。先にも述べたが, 本反応がハロゲン化炭素の分解によって生起するラジカル反応であるのでこの重縮合促進作用の序列が塩素化炭素添加剤の熱不安定性, すなわち, ラジカルへの分解の容易さと関連づけられると予測される。

Fig. 15に塩素化炭素類のC-Cl結合 ((C-4)はC-C結合)の解離エネルギー<sup>8)</sup>とBI収率の関係を示した。明らかに解離エネルギーが小さく解離容易な塩素化炭素でBI収率が高く, 重縮合が促進されたことがわかる。



一方, 生成BIの (H+Cl)/C値を比べると原料H/C値よりも小さく, 塩素含有量の高い添加剤を使用して得たBIのそれは小さくなる傾向を示し, (A-7) では比重がこの順序で大きくなる傾向となって, 縮重合反応の効果的進行を示す結果となっている。

### 3. 3. 2. 2 生成重縮合体の光学的異方性組織構造

Fig. 16に (C-1), (C-2), (C-3), (C-4) を重縮合促進剤とした (A-7), (A-9) のBI成分の偏光顕微鏡観察結果を示した。

(A-9) からのBIでは, すべての試料にメソフェースの発生が認められた。すなわち, (C-1) 促進剤では, 母相

Table 6 Results of carbonization of anthracene and octahydroanthracene in various carbon chlorides  
React. conditions; temp. 350°C, time 2hr. aromatics/chloride=0.028/0.02 (mol/mol)

Aromatics	Chlorides	BI (wt%)	Gas (wt%)	HCl (g)	Elemental Analysis			(H+Cl)/C	Density (g/ml)	Anisotropy*
					H%	C%	Cl%			
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	21.9	1.4	1.0	4.1	90.4	5.5	0.57	1.39	○ □ ● ▲
	CHCl <sub>3</sub>	55.6	0.9	1.5	4.0	92.4	3.6	0.53	1.43	●
	CCl <sub>4</sub>	59.3	1.8	1.3	3.9	95.0	1.1	0.50	1.42	○
	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	106.8	3.3	2.1	3.1	83.0	13.8	0.51	1.65	○
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.6	2.5	0.4	—	—	—	—	—	○ □ ● ▲
	CHCl <sub>3</sub>	2.7	3.1	1.4	4.4	83.0	12.6	0.69	—	○
	CCl <sub>4</sub>	10.2	1.9	0.9	4.1	82.1	13.9	0.65	—	● ▲ ■
	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	20.7	1.5	3.1	3.8	88.0	8.2	0.55	—	○ □ ● ▲ ■

\* See Table 5

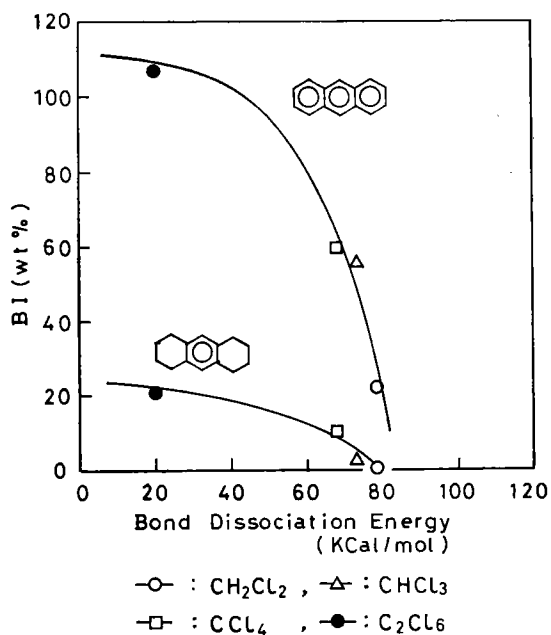
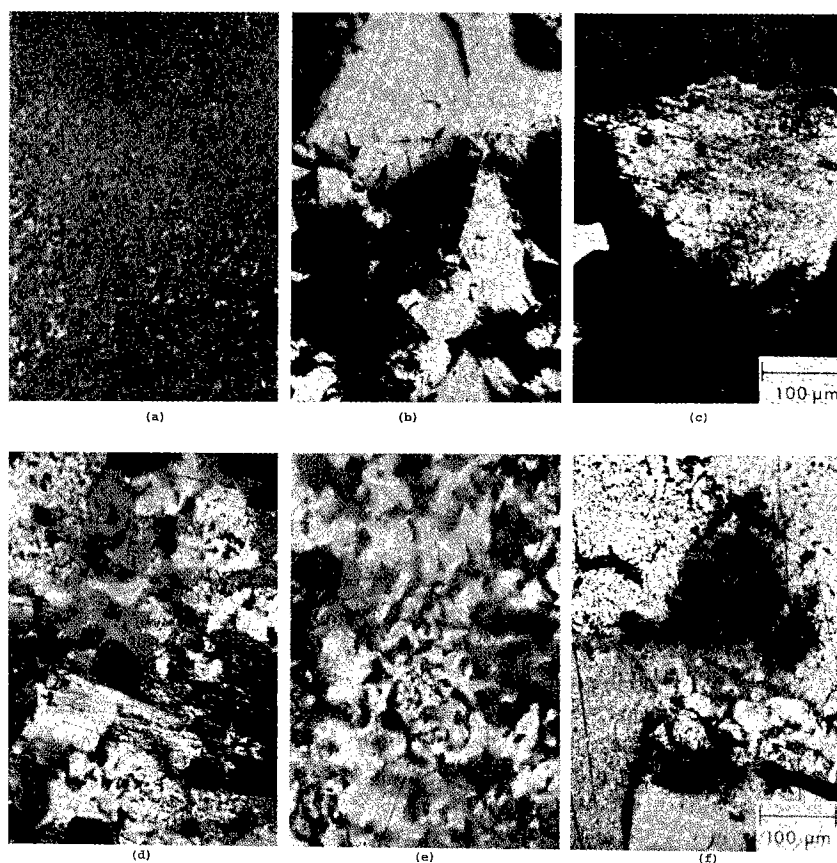


Fig. 15 Relation between BI yields and bond dissociation energy of carbon chlorides

マトリックス中に球晶と微細モザイク構造が, (C-2) では等方性の母相と粗モザイク構造および流れ模様構造が, (C-3) 促進剤では粗モザイク構造と流れ模様構造が, (C-4) では等方性の母相中に球晶, 微細モザイク, 粗モザイク構造が観察された。クロロメタン系では明らかに CCl<sub>4</sub> > CHCl<sub>3</sub> > CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の順序で異方性組織構造の発達を促進させていた。

他方, (A-7) を原料とした場合には本反応条件下で, (C-1), (C-2) を促進剤としたときのみメソフェースの発生が認められた。(C-1) では等方性のマトリックス中に球晶と微細モザイク構造が, (C-2) では等方性の母相マトリックスを主体として部分的に微細モザイク構造が認められるのみであった。(A-9) の場合とは逆に (A-7) では塩素含有量の少ない促進剤を使用したときにメソフェースの発生, 成長が認められた。

原料の性状によって適正な促進剤を選択すれば, 光学的異方性組織構造の成長を制御でき得ることを示唆する結果である。



React. conditions : Temp. 350°C, Time 2 hr, Aromatics/ $\text{CCl}_4$ =0.028/0.021 (mol/mol)  
 (a) Anthracene- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (b) Anthracene- $\text{CHCl}_3$ , (c) Octahydroanthracene- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
 (d) Octahydroanthracene- $\text{CHCl}_3$ , (e) Octahydroanthracene- $\text{CCl}_4$ , (f) Octahydroanthracene- $\text{C}_2\text{Cl}_6$

Fig. 16 Optical micrograph ( $\times 250$ ) of BI from anthracene and 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracene in various carbon chlorides

### 3. 3. 4 結 言

ベンゼンからピレンに至る1~4環までの15種類の芳香族類をテトラクロロメタンを重縮合促進剤として使用し、オートクレーブ中で重縮合反応を行い原料分子の特徴による重縮合反応性および生成重縮合体の光学的異方性組織構造の発達の相違を比較検討した。さらに、ジクロロメタンからヘキサクロロエタンまでの4種の重縮合促進剤について、アントラセンとオクタヒドロアントラセンを原料として、その重縮合促進作用と生成重縮合体の光学的異方性組織構造に及ぼす影響を調べ、以下の結論を得た。

(1) 芳香族類の重縮合反応性に関して

① 単環分子は重縮合され難いが、単環連結分子は反応性に富み、脂肪族を介した単環連結分子は高い温度で反応性に富むようになる。

② 縮合環数の増加とともに反応性は増加する。また、分子形状により反応性も変化し、Lin-型分子はAng-型やPeri-型分子よりも重縮合されやすい。

③ 非水素化芳香族は脂環芳香族よりも重縮合されや

すい。

④ 脂環芳香族は、縮合環数が多く、水素付加割合が少ない化合物ほど重縮合されやすい。

(2) 光学的異方性組織構造に関して

① 本実験条件下では、大部分の原料において350°C以上の温度でメソフェースの発現を観察した。

② フェナンスレン、クリセンでは重縮合体の生成割合が高いにもかかわらず、400°Cにおいても光学的異方性構造の発生は認められなかった。

③ 脂環芳香族類では、脂環性の高い分子において光学的異方性組織構造の発達が良好となる傾向があり、Ang-型よりもLin-型分子からの重縮合体がメソフェースに富んでおり、流れ模様構造の発達を観察した。

(3) 促進剤の重縮合作用と光学的組織構造に及ぼす影響について

① 塩素含有割合が高く、ラジカルへの解離エネルギーの低い促進剤ほど重縮合促進作用が大きい。

② 芳香族性に富む原料では塩素含有量の少ない促進剤を、脂環芳香族性に富む原料では塩素含有量の高い促

進剤を使用したときに、光学的異方性構造の発達が促進される傾向が認められた。

#### 文 献

- 1) For example, Otani, S., Kubota, G., Oya, A., Koitabashi, T., *Tanso*, **52**, 13 (1968).
- 2) For example, Mochida, I., Takeshita, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **20**, 183 (1977) : Ota, E., Inoue, S., Horiguchi, M., Otani, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 3400 (1979).
- 3) For example, Mochida, I., Matuoka, H., Fujita, H., Korai, H., Takeshita, K., *Carbon*, **19**, 213 (1981): Obara, J., Kono, T., Miyasawa, K., Sanada, Y., *Carbon*, **19**, 263 (1981) : Yamada, Y., The 58th seminar-text of Carbon Material Soc., (昭和58年度炭素材料学会セミナーテキスト) p.11 (1983): Yamada, Y., Siraishi, M., Furuta, T., Yamashita, Y., Yamakawa, T., *Tanso*, **117**, 86 (1984).
- 4) Morita, M., Hirose, K., Takeda, S., Ouchi, K., *Fuel*, **58**, 269 (1979).
- 5) Takebayashi, M., et. al., "Daiyukikagaku (大有機化学)" Vol. I; Imoto, M., et. al. ed., 380 (1964), Asakura-Shoten (朝倉書店).
- 6) Mochida, I., Kudo, K., Fukuda, N., Takeshita, K., Takahashi, Y., *Carbon*, **13**, 135 (1975).
- 7) Mochida, I., Fukuda, N., Maeda, K., Takeshita, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 260 (1976).
- 8) Semenov, N. N., "Kagakuhanoron (Jou)" (化学反応論 (上)), Kan, T., Matsuda, A., Trans., p.9 (1963), Iwanami-Shoten (岩波書店).

## 4 瀝青物質の重縮合と光学異方性組織構造

広沢 邦男, 森田 幹雄

### 4.1 緒言

炭素材料は人造黒鉛電極はじめ、カーボンブラック、活性炭、電極版、炭素繊維、各種生体材料などとして多くの分野で幅広く利用されている。

従来、石炭、石炭分解抽出物、コールタールピッチ、石油系アスファルト、フェノール樹脂や塩化ビニリデンなどの合成高分子を炭素化して、耐熱性や耐薬品性、あるいは特殊機能を有する炭素材料を製造する場合には、通常これらの有機質を300~600℃で加熱して重縮合体(炭素前駆体)を形成させ、次いでこの炭素前駆体を700~1500℃で炭化したり、必要ならば3000℃前後で黒鉛化処理する方法が取られる。ところが、この方法では300~600℃で加熱して形成される重縮合体の性状、特にこの段階での分子配向性が最終目的の炭素材料の性状や品位を決定することが知られている<sup>1)</sup>。

しかしながら、従来の有機質の炭素化法では所望の分子配向を有する重縮合体を形成させるためには、出発原料を選んだりその性状を制御する必要があり、その上多量のガスとともに液状物が副生して炭素化効率が低い問題がある。

前章までに述べたように、IV族ハロゲン化物を触媒に用いることによって通常よりも比較的低い反応温度で収率良く芳香族類の重縮合を促進させ、多環芳香族巨大分子の分子配向の整った(光学異方性組織構造の発達した)重縮合体を調製することができる。また、IV族ハロゲン化物の選択によって同じ原料から分子配向性の異なった重縮合体を調製できる可能性がある。

本研究では、瀝青物質を原料として所望の分子配向を持った重縮合体調製の可能性を明らかにするために、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ 並びにこれら混合体を触媒としてアントラセン、石炭分解抽出物、コールタールピッチ、クエート原油アスファルトの重縮合を試み、これら瀝青物質の重縮合に対する触媒活性と重縮合体の光学異方性組織構造を比較検討してみた。

### 4.2 実験

#### 4.2.1 試料

使用した試料は下記のとおりである。

アントラセン(An): キシダ化学 特級品

石炭分解抽出物(CE): クレオソート油を溶媒とし赤平炭をオートクレーブ中、水素圧200Kg/cm<sup>2</sup>、反応温度

425℃、見かけ反応時間0.5hrの条件下で分解抽出し、クレオソート油を減圧蒸留除去して調製した<sup>2)</sup>。

電極製造用コールタールピッチ(EP): 電極製造用に調製された軟化点約93℃のコールタールピッチ(新日鉄室蘭より入手した)。

軟質コールタールピッチ(SP): コールタール蒸留塔底部から排出される軟化点約60℃の軟質コールタールピッチで、THFに溶解後不溶分を除去し、さらにTHFを蒸発除去し調製した(新日鉄室蘭より入手した)。

クエート油アスファルト(KA): クエート原油を減圧蒸留した釜残渣油(丸善石油より入手した)。

四塩化炭素( $\text{CCl}_4$ ): キシダ化学 特級品

四塩化珪素( $\text{SiCl}_4$ ): キシダ化学 特級品

四塩化チタン( $\text{TiCl}_4$ ): キシダ化学 特級品

#### 4.2.2 重縮合反応装置と反応方法

重縮合反応装置は、第3章と同じ内容積76mlのSUS32製静置式オートクレーブである。

反応器に試料7gと触媒5ml、混合触媒では各2mlづつを入れて、窒素ガスで置換したのち、4℃/minの昇温速度で所定の温度まで昇温して2時間加熱し反応させた。

反応後の試料の処理は第3章と同一方法によった。

#### 4.2.3 重縮合体の性状分析法

重縮合体収率は第3章のように処理したベンゼン不溶分量から算出し、光学異方性組織構造は第3章と同じ方法に従って観察した。

### 4.3 実験結果と考察

#### 4.3.1 アントラセンの重縮合と重縮合体の光学異方性組織構造

反応温度400℃並びに450℃、反応時間2hrの条件下におけるAnの重縮合結果をTable 1に示した。

重縮合体収率から明らかのように(第1章参照) $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ は重縮合促進作用を示し、これら混合体においても同様であった。しかし、 $\text{SiCl}_4$ の触媒活性は他よりも小さく、混合体触媒では $\text{SiCl}_4$ を混合することにより他のハロゲン化物の活性が抑えられる傾向が認められた。逆に $\text{SiCl}_4$ の重縮合反応促進効果は強められたと言える。重縮合体比重は反応温度が高く重縮合が促進す



Table 1 Results for polycondensation of anthracene

Ex. No	Catal./Sample (ml/g)	Temp. (°C)	Yield(wt%) of Cond. product	Yield(wt%) of Gas. product	Amount(g) of HCl produced	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Anisotropic structure observation
C-173	CCl <sub>4</sub> /An 5/7	400	106.8	2.0	3.00	1.36	Isotropic
C-175	CCl <sub>4</sub> /An 5/7	450	91.9	3.72	2.96	1.63	Isotropic(small amount of Fine mosaic)
C-185	SiCl <sub>4</sub> /An 5/7	400	54.4	1.2	0.33	1.76	Fine mosaic 100%
C-147	SiCl <sub>4</sub> /An 5/7	450	60.0	3.45	0.55	1.44	Flow pattern 100%
C-154	TiCl <sub>4</sub> /An 5/7	400	111.9	0.62	0.21	1.48	Coarse mosaic Flow pattern 40% 60%
C-148	TiCl <sub>4</sub> /An 5/7	450	86.6	6.56	0.60	1.58	Coarse mosaic Flow pattern 10% 90%
C-149	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /An 2/2/7	400	85.0	1.80	3.00	1.41	Isotropic Fine mosaic 10% <
C-176	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /An 2/2/7	450	82.7	4.82	2.91	1.45	Microsphere
C-150	CCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /An 2/2/7	400	122.9	4.19	2.50	1.41	Leaf 90% >
C-179	CCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /An 2/2/7	450	107.5	2.46	0.37	1.54	Leaf 100%
C-174	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /An 2/2/2/7	400	119.8	2.61	2.40	1.44	Leaf 100%
C-160	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /An 2/2/2/7	450	119.8	5.18	2.21	1.54	Leaf 100%

るにつれ高くなる傾向があり、重縮合体は高芳香族性であることが示唆された(第2章参照)。

重縮合体の光学異方性組織構造をみると(**Photo. 1**), CCl<sub>4</sub>を用いたC-173ではわずかに微細モザイクが認められるが大部分は等方性組織構造であった。反応温度を450°Cに上昇した場合も同じく大部分が等方性組織構造(C-175)であり、本実験条件下、CCl<sub>4</sub>を用いた重縮合体分子はランダム配向をもつものであった。

SiCl<sub>4</sub>を用いた場合には、400°C重縮合体は概ね100%モザイク構造を(C-185)、450°Cではこれらが合体した概ね100%流れ模様構造を与えた(C-147)。

TiCl<sub>4</sub>触媒では、400°C重縮合体は粗モザイクと流れ模様にも富む光学異方性組織構造で(C-154)、450°Cでは90%以上の流れ模様構造の重縮合体となった(C-148)。

CCl<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub>混合触媒では、400°C重縮合体でわずかにモザイク構造の発現を観察できるが大部分は等方性であった(C-149)。450°Cでは重縮合体全体に球晶とモザイク構造の発現が見られ(C-176)、SiCl<sub>4</sub>単独による場合と比較して芳香族巨大平面分子の配向性がCCl<sub>4</sub>の添加により抑えられる傾向となった。

CCl<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub>二元混合系では、400°Cあるいは450°C重縮合体においても概ね100%葉状の流れ模様が確認された(C-150, C-179)、TiCl<sub>4</sub>単独の場合と比較して芳香族巨大平面分子の配向性がCCl<sub>4</sub>の添加によってむしろ増強された傾向となった。

さらに、CCl<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub>の三元混合系では、400°C重縮合体で既に100%葉状流れ模様構造を示した(C-174)。450°C重縮合体ではより発達した葉状流れ模様構

造となった(C-160)。触媒の混合により重縮合体分子の配向性も改善される傾向が知られた。

以上のように、Anの重縮合はCCl<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>4</sub>やこれらの混合体によって促進され、触媒の種類によって芳香族巨大平面分子配向の異なった重縮合体が生成する。触媒や反応条件の選択によって、所望の分子配向をもった重縮合体の調製が可能であることを示唆している。

#### 4. 3. 2 石炭分解抽出物の重縮合と光学異方性組織構造

赤平炭分解抽出物を450°C、2 hrの条件下で重縮合した。結果を**Table 2**に示した。

重縮合体収率は100%以上となり、添加した触媒の多くが残留していることを示唆している。しかし、前節での結果と同じくSiCl<sub>4</sub>触媒での収率が最も低く、本試料の場合にも重縮合に対する触媒活性は小さいことが知られた。さらに、混合系にすることにより活性が増強されることも前節の結果と同じであった。重縮合体比重が1.50以上であることから、第2章で述べたように芳香性に富むものであるといえる。

一方、**Photo. 2**のように重縮合体の光学異方性組織構造をみると、SiCl<sub>4</sub>触媒による重縮合体は等方性の部分と微細モザイク、粗モザイク部分の混在した構造であった(C-155)。

TiCl<sub>4</sub>触媒の重縮合体では、60%以上の流れ模様と粗モザイクの混在した光学異方性組織構造を示した(C-156)。芳香族平面分子配向の整いつつある重縮合体であることが知られた。

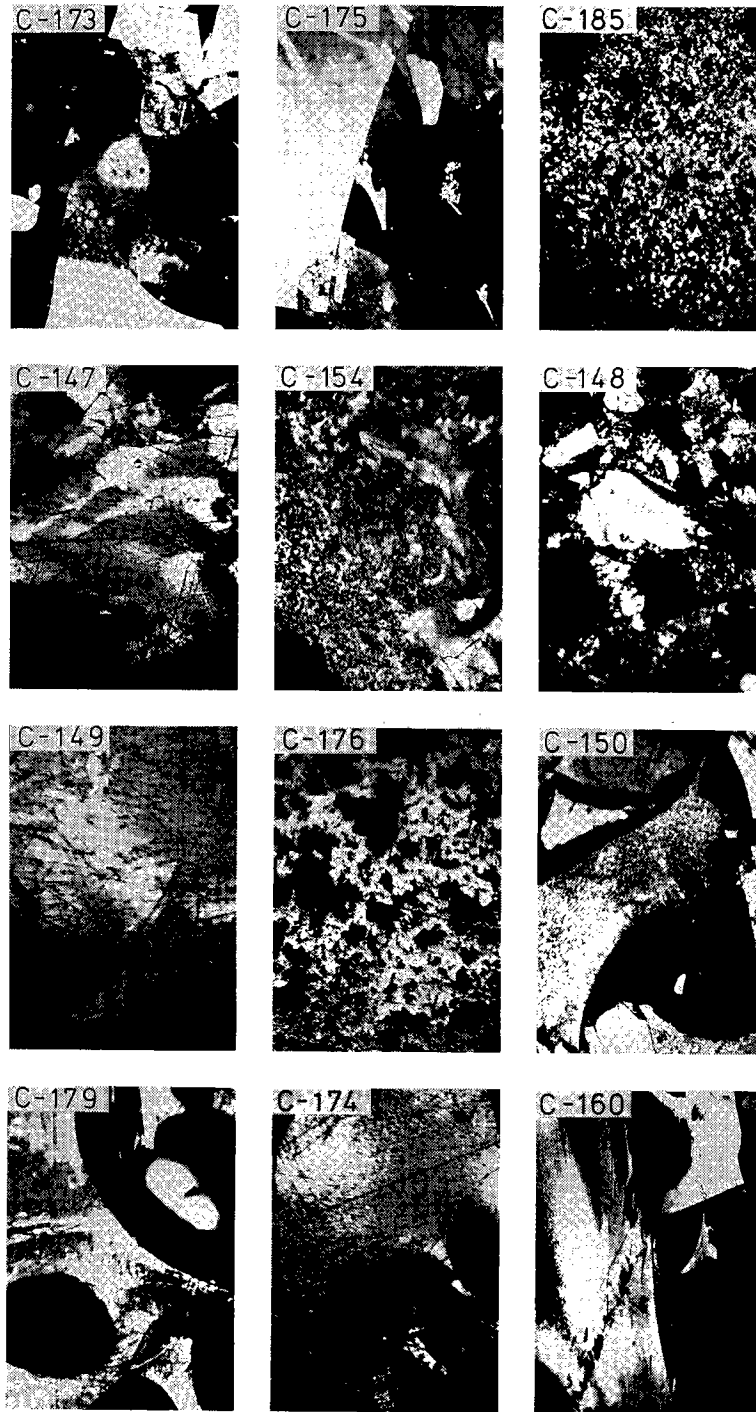


Photo. 1 Observation of optical anisotropy developed in anthracene polymers produced with various catalysts

$\text{CCl}_4/\text{SiCl}_4$ 二元混合体では、 $\text{SiCl}_4$ 単独触媒と同じく微細モザイク、粗モザイク並びに等方性の混在した組織構造を示した(C-157)。

$\text{CCl}_4/\text{TiCl}_4$ の二元系触媒では、微細モザイク、粗モザイク、流れ模様の混在した構造を示し(C-158)、 $\text{TiCl}_4$ 単独の場合と比較して流れ模様構造への発達が抑えられる傾向が知られた。

$\text{CCl}_4/\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4$ 三元系触媒では、流れ模様と粗モザイクの混合組織構造を示し(C-159)、構成触媒が単独

に作用したかの如き構造をとった。

石炭分解抽出物を原料とした本実験条件下では $\text{CCl}_4$ や $\text{SiCl}_4$ は微細モザイクや粗モザイクのようなランダム分子配向の組織構造を与えるのに対して、 $\text{TiCl}_4$ 触媒は分子配向が整いつつある流れ模様の発達した異方性組織構造を形成する方向に作用した。混合体触媒とすると、これらが単独のごとく機能するため、複合した異方性組織構造を発現させることになるのであろう。

Table 2 Results for polycondensation of akabira coal extract

Ex. No	Catal./Sample (ml/g)	Temp. (°C)	Yield(wt%) of Cond. product	Yield(wt%) of Gas. product	Amount(g) of HCl produced	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Anisotropic structure observation
C-155	SiCl <sub>4</sub> /CE 5/7	450	121.6	6.24	0.36	1.53	Isotropic
C-156	TiCl <sub>4</sub> /CE 5/7	450	140.0	6.12	0.84	1.70	Fine and coarse mosaic
C-157	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /CE 2/2/7	450	126.7	5.52	1.51	1.49	Coarse mosaic 40% Flow pattern 60%
C-158	CCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /CE 2/2/7	450	153.7	12.43	1.40	1.62	Isotropic
C-159	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /DE 2/2/2/7	450	144.4	6.08	2.50	1.58	Coarse mosaic Flow pattern

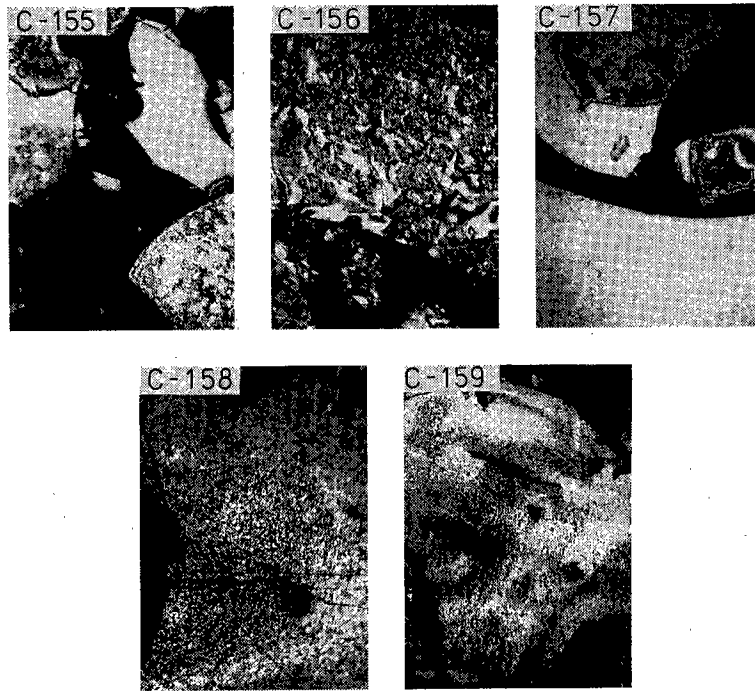


Photo. 2 Observation of optical anisotropy developed in coal extract polymers produced with various catalysts

#### 4. 3. 3 コルタルピッチの重縮合と光学異方性組織構造

4. 3. 3. 1 電極製造用コルタルピッチの場合 EPを反応温度300~450°C, 2hrの条件下で重縮合した。結果をTable 3に示した。

EPそのものは電極製造用に調製されているため、ある程度熱重縮合処理が行われている。これをさらに375°Cで2hr加熱処理するとベンゼン不溶の重縮合体収率は49%となった。CCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>並びにこれら混合体を触媒に用いると重縮合体収率は100%以上となり、EPの重縮合が促進されたことや触媒の一部が重縮合体中に残留していることが知られた。

一方、重縮合体の光学異方性組織構造の観察結果をPhoto. 3に示した。電極製造原料であるEPにはすでに球晶の存在が認められ、さらに350~450°Cまで熱処理す

るとC-231, C-233, C-223, C-190で観察されるように球晶が成長し合体して大きな粗モザイク構造を形成していた。

CCl<sub>4</sub>を触媒とすると(C-201, C-199, C-197, C-239, C-195, C-193), 375°Cで球晶が合体した粗モザイクと一部流れ模様への光学異方性組織構造の発達が見られ、450°Cでは80%以上の流れ模様構造が形成されていた。

SiCl<sub>4</sub>触媒では、400°Cで球晶の発生が盛んとなり一部合体して粗モザイク構造となり(C-203), 450°Cでは粗モザイクと流れ模様構造となった(C-215)。

TiCl<sub>4</sub>触媒では、300°Cで全体に流れ模様が認められ(C-241), 反応温度の上昇とともにより発達した葉状の流れ模様構造を示し、芳香環巨大平面分子が整った配向をとるに至ったことが知られた(C-235, C-237, C-207, C-219)。

Table 3 Results for polycondensation of coal tar pitch for production of electrode

Ex. No	Catal./Sample (ml/g)	Temp. (°C)	Yield(wt%) of Cond. product	Yield(wt%) of Gas. product	Amount(g) of HCl produced	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Anisotropic structure observation
C-231	No catalyst	350	44.1				Microsphere
C-233	No catalyst	375	49.1				Microsphere
C-223	No catalyst	400					Microsphere
C-190	No catalyst	450					Large Microsphere
C-201	CCl <sub>4</sub> /ECP 5/7	250					Microsphere
C-199	CCl <sub>4</sub> /ECP 5/7	3000					Microsphere
C-197	CCl <sub>4</sub> /ECP 5/7	350					Microsphere
C-239	CCl <sub>4</sub> /ECP 5/7	375	111.7	0.54	1.03		Coarse mosaic Flow pattern
C-195	CCl <sub>4</sub> /ECP 5/7	400					Coarse mosaic Flow pattern
C-193	CCl <sub>4</sub> /ECP 5/7	450					Coarse mosaic Flow pattern
C-203	SiCl <sub>4</sub> /ECP 5/7	400					Microsphere
C-215	SiCl <sub>4</sub> /ECP 5/7	450					Coarse mosaic Flow pattern
C-241	TiCl <sub>4</sub> /ECP 5/7	300	141.6			1.496	Flow pattern
C-235	TiCl <sub>4</sub> /ECP 5/7	350	147.8	0.33			Leaf
C-237	TiCl <sub>4</sub> /ECP 5/7	375	146.7	1.07		1.43	Leaf
C-207	TiCl <sub>4</sub> /ECP 5/7	400					Leaf
C-219	TiCl <sub>4</sub> /ECP 5/7	450					Leaf
C-245	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /ECP 2/2/7	350	100.1	0.54	0.50	1.425	Isotropic Microsphere
C-205	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /ECP 2/2/7	400					Isotropic Microsphere
C-217	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /ECP 2/2/7	450					Isotropic Microsphere
C-243	CCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /ECP 2/2/7	350	135.9	0.53	0.90	1.493	Coarse mosaic Flow pattern
C-209	CCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /ECP 2/2/7	400					Flow pattern
C-225	CCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /ECP 2/2/7	450					Leaf
C-247	CCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /ECP 2/2/7	350	132.5	0.57	0.18	1.524	Coarse mosaic Flow pattern
C-213	CCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /ECP 2/2/7	400					Flow pattern
C-229	CCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /ECP 2/2/7	450					Leaf
C-249	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /ECP 2/2/2/7	350	124.8	0.62	0.9	1.464	Coarse mosaic
C-211	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /ECP 2/2/2/7	400					Coarse mosaic
C-227	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /ECP 2/2/2/7	450					Isotropic Microsphere

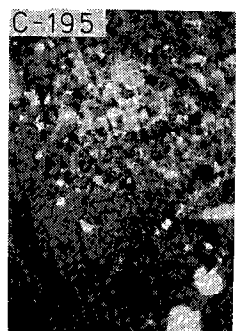
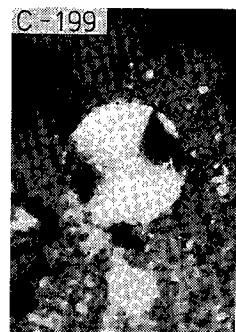
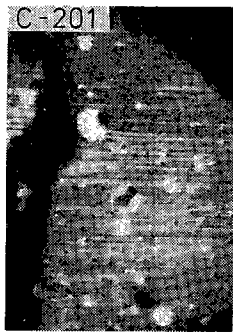
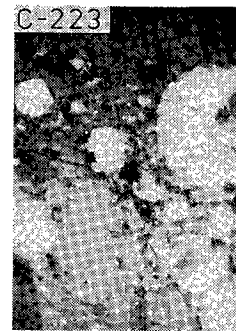
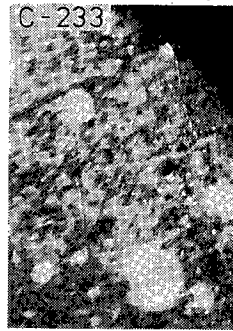
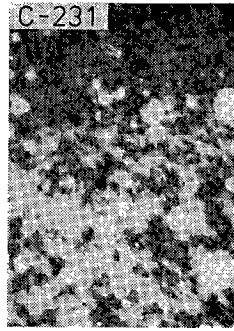
CCl<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub>二元混合体では、球晶の発達は認められ  
たが、450°Cにおいても球晶の合体構造は観察されず(C-  
245, C-205, C-217), EP単身の場合(無触媒)と比べ  
ると、本試料の場合にもむしろ分子の配向が抑えられる  
傾向が知られた。

CCl<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub>二元触媒では、350°C重縮合体において  
全体に粗モザイクと流れ模様構造が混在しており(C-243),  
それ以上の温度では流れ模様となり(C-209), さらに葉

状流れ構造となった(C-225)。

SiCl<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub>の二元系触媒では、CCl<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub>二元系  
触媒と同じ傾向が観察され(C-247, C-213), 450°Cでは  
大きな葉状流れ模様構造の組織を示した(C-229)。

CCl<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub>の三元系触媒では、350°C, 400°C  
重縮合体で粗モザイク構造が(C-249, C-211), 450°C重  
縮合体で球晶のみが観察された(C-227)。EPを原料と  
した場合には触媒の混合によって光学異方性組織構造の



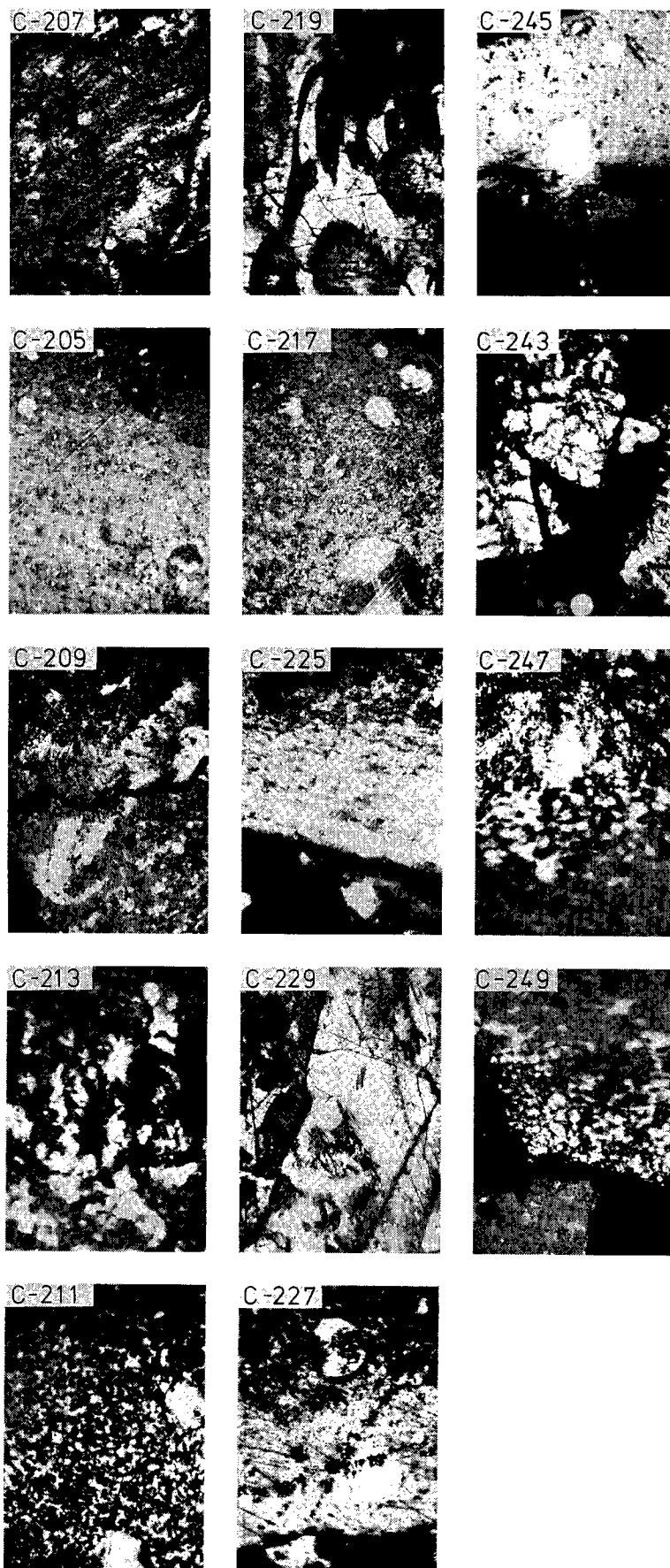


Photo. 3 Observation of optical anisotropy developed in EP polymers produced with various catalysts

発生、発達が抑えられることが知られた。

以上のように、EPを原料とした場合には $\text{CCl}_4$ を触媒としても分子配向の整った重縮合体を得ることができた。また、 $\text{TiCl}_4$ 触媒ではAnやCEと同じく分子配向の良好な重縮合体が得られたが、触媒の複合化によって分子配向性が乱される結果となった。芳香環分子の重縮合が早く進み過ぎるために分子面の重なりが進まないまま固化されてしまう結果なのであろう。

4. 3. 3. 2 軟質コールタールピッチの場合

反応温度300~450℃、反応時間2hrの条件下でCPを重縮合した。結果をTable 4に示した。

無触媒下、375℃でのCPの重縮合では14%の重縮合体収率であるが、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ やこれら混合体の触媒存在下での重縮合体収率は90%以上となり重縮合反応の促進が、かつ収率100%以上を示すことから本試料の場合にも触媒の重縮合体中での残留が知られた。

重縮合体の光学異方性組織構造の観察結果をPhoto. 4に示した。

無触媒下、375℃の重縮合体には等方性の光学異方性組織構造の中に微細な球晶の発現が見られた (C-232)。

$\text{CCl}_4$ 触媒存在下、375℃では等方性、微細モザイク、

粗モザイク、流れ模様構造 (10%程度) の混在が認められ、光学異方性組織構造の形成が促進されたことが知られた(C-240)。

$\text{TiCl}_4$ 触媒では、300℃重縮合体で球晶、微細モザイクが見られ (C-242)、350℃では等方性、粗モザイク、流れ模様構造の発達があり (C-236)、375℃では全体流れ模様構造の重縮合体となった (C-238)。

$\text{CCl}_4/\text{SiCl}_4$ 二元混合触媒では、350℃で微細な球晶が認められるが(C-246)、それ以上の温度においては異方性構造の成長は観察されなかった (C-206, C-218)。

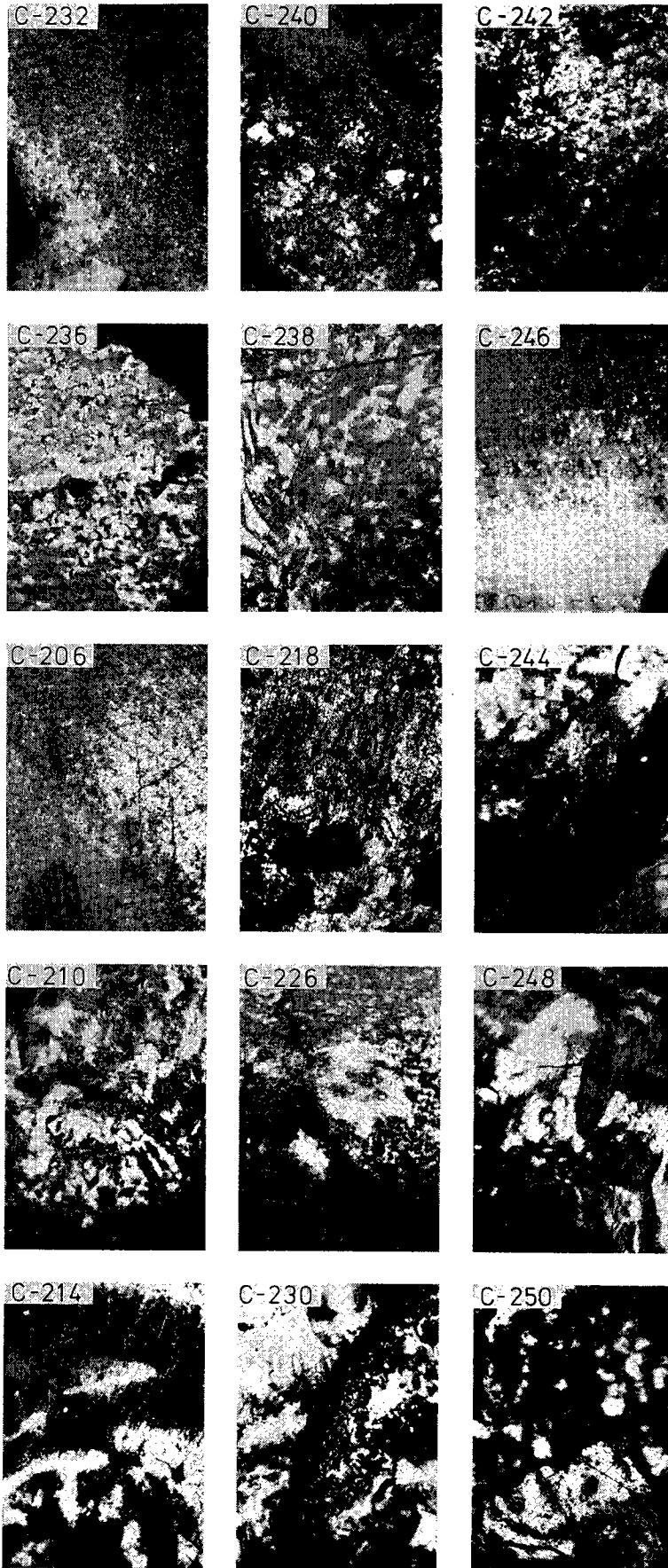
$\text{CCl}_4/\text{TiCl}_4$ 触媒では、 $\text{TiCl}_4$ 単独触媒と同じ様な異方性組織構造の発現が見られ (C-244, C-210)、450℃重縮合体では葉状の流れ模様が観察された (C-226)。

$\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4$ 二元混合触媒では、350℃重縮合体で既に葉状の流れ構造が形成されていて (C-248)、375℃ではさらに発達した構造を示した (C-214)が、450℃重縮合体では逆に若干乱れた構造が見られた (C-230)。反応温度が高い場合に重縮合反応が早いために分子配向が揃う前に分子が固まってしまうためであらう。

$\text{CCl}_4/\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4$ の三元系触媒ではさらに上記の傾向が強く現れて、350℃並びに400℃では葉状の流れ模様をもった重縮合体であるが (C-250, C-212)、450℃では

Table 4 Results for polycondensation of coal tar pitch with low softning point

Ex. No	Catal./Sample (ml/g)	Temp. (°C)	Yield(wt%) of Cond. product	Yield(wt%) of Gas. product	Amount(g) of HCl produced	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Anisotropic structure observation
C-232	No catalyst	375	14.0				Isotropic, Fine microsphere
C-240	$\text{CCl}_4/\text{CP}$ 5/7	375	100.5	0.42	1.66	1.409	Isotropic, Fine and Coarse mosaic, Flow pattern
C-242	$\text{TiCl}_4/\text{CP}$ 5/7	300	144.0				Isotropic, Microsphere, Fine mosaic
C-236	$\text{TiCl}_4/\text{CP}$ 5/7	350	149.8	0.29			Isotropic, Coarse mosaic
C-238	$\text{TiCl}_4/\text{CP}$ 5/7	375	148.3	1.25	0		Flow pattern
C-246	$\text{CCl}_4/\text{SiCl}_4/\text{CP}$ 2/2/7	350	91.9	0.38	1.10	1.343	Isotropic
C-206	$\text{CCl}_4/\text{SiCl}_4/\text{CP}$ 2/2/7	400					Isotropic
C-218	$\text{CCl}_4/\text{SiCl}_4/\text{CP}$ 2/2/7	450					Isotropic
C-244	$\text{CCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{CP}$ 2/2/7	350	127.2	0.53		1.551	Isotropic, Microsphere, Fine mosaic
C-210	$\text{CCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{CP}$ 2/2/7	400					Isotropic, Coarse mosaic
C-226	$\text{CCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{CP}$ 2/2/7	450					Flow pattern
C-248	$\text{CCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{CP}$ 2/2/7	350					Leaf
C-214	$\text{CCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{CP}$ 2/2/7	400					Leaf
C-230	$\text{CCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{CP}$ 2/2/7	450					Leaf
C-250	$\text{CCl}_4/\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{CP}$ 2/2/2/7	350	131.9	0.46	1.77	1.496	Leaf
C-212	$\text{CCl}_4/\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{CP}$ 2/2/2/7	400					Leaf
C-228	$\text{CCl}_4/\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{CP}$ 2/2/2/7	450					Fine and Coarse mosaic





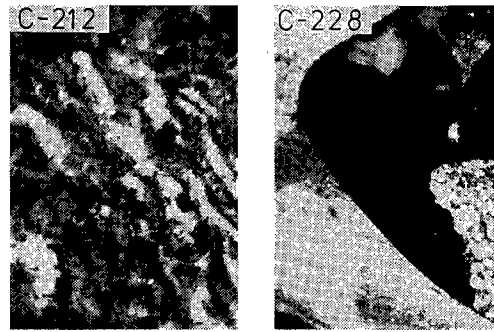


Photo. 4 Observation of optical anisotropy developed in SP polymers produced with various catalysts

微細モザイクと粗モザイク構造となった (C-228)。

以上CPを原料とした場合にも、触媒の使用によって重縮合を促進でき、触媒と反応条件の選択によって光学異方性組織構造の異なった重縮合体を得ることができることが分かった。

4. 3. 4 クエート原油アスファルトの重縮合と光学異方性組織構造

反応温度400℃と450℃、反応時間2hrの条件下、KAを重縮合した結果をTable 5 に示した。

無触媒下の重縮合物収率は、400℃で約9%、450℃で約34%であったが、触媒存在下では重縮合物収率は23%~78%で、他の試料の場合と同じくKAの重縮合も促進された。しかし、SiCl<sub>4</sub>の触媒活性が最も小さく、混合体にするによって活性が増強されることが分かった。

また、ガス生成量は他の試料と比較して最も多く、これはKAが脂肪族性に富む結果と考えられる。しかし、重縮合体の比重は他試料からの重縮合体とほぼ同じで、芳香族性に富んだ物質に変化したことが知られる (第2章参照)。

生成重縮合体の偏光顕微鏡観察結果をPhoto. 5 に示した。

無触媒下の重縮合体では、400℃で等方性マトリックス中にモザイクと一部流れ模様構造が(C-170)、450℃で粗モザイクと流れ模様構造体の発達が見られた(C-166)。

CCl<sub>4</sub>触媒では、400℃重縮合体で等方性構造の中に微細モザイクとこれが合体した粗モザイク構造が観察され (C-180)、450℃同じく等方性構造の中に微細モザイクと粗モザイクの異方性組織構造が生成していた (C-161)。

Table 5 Results for polycondensation of Kweit oil asphalt

Ex. No	Catal./Sample (ml/g)	Temp. (°C)	Yield(wt%) of Cond. product	Yield(wt%) of Gas. product	Amount(g) of HCl produced	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Anisotropic structure observation
C-170	No catalyst	400	8.8	3.41	0		Isotropic, mosaic and Flow
C-166	No catalyst	450	33.6	2.27	0	1.30	Coarse mosaic, Flow
C-182	CCl <sub>4</sub> /KA	400	74.7	5.57	5.43	1.45	Isotropic, Fine and Coarse mosaic
C-180	CCl <sub>4</sub> /KA	450				1.49	Isotropic, Fine and Coarse mosaic
C-167	SiCl <sub>4</sub> /KA	400	23.2	1.70	0.13		Isotropic, Microsphere
C-161	SiCl <sub>4</sub> /KA	450	35.2	10.60	0.51	1.36	Fine and Coarse mosaic
C-168	TiCl <sub>4</sub> /KA	400	88.6	7.72	0.60	1.74	Flow pattern
C-162	TiCl <sub>4</sub> /KA	450	60.7	14.77	0.94	1.58	Leaf
C-171	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /KA	400	53.6	6.13	0.50	1.26	Isotropic
C-163	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /KA	450	66.7	14.14	3.00		Isotropic (small amount of fine mosaic)
C-172	CCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /KA	400	76.8	10.66	2.58	1.43	Leaf
C-164	CCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /KA	450	56.2	22.44	1.90	1.63	Leaf
C-169	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /KA	400	73.8	8.74	1.20	1.43	Leaf
C-165	CCl <sub>4</sub> /SiCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> /KA	450	77.6	17.73	1.83	1.53	Leaf

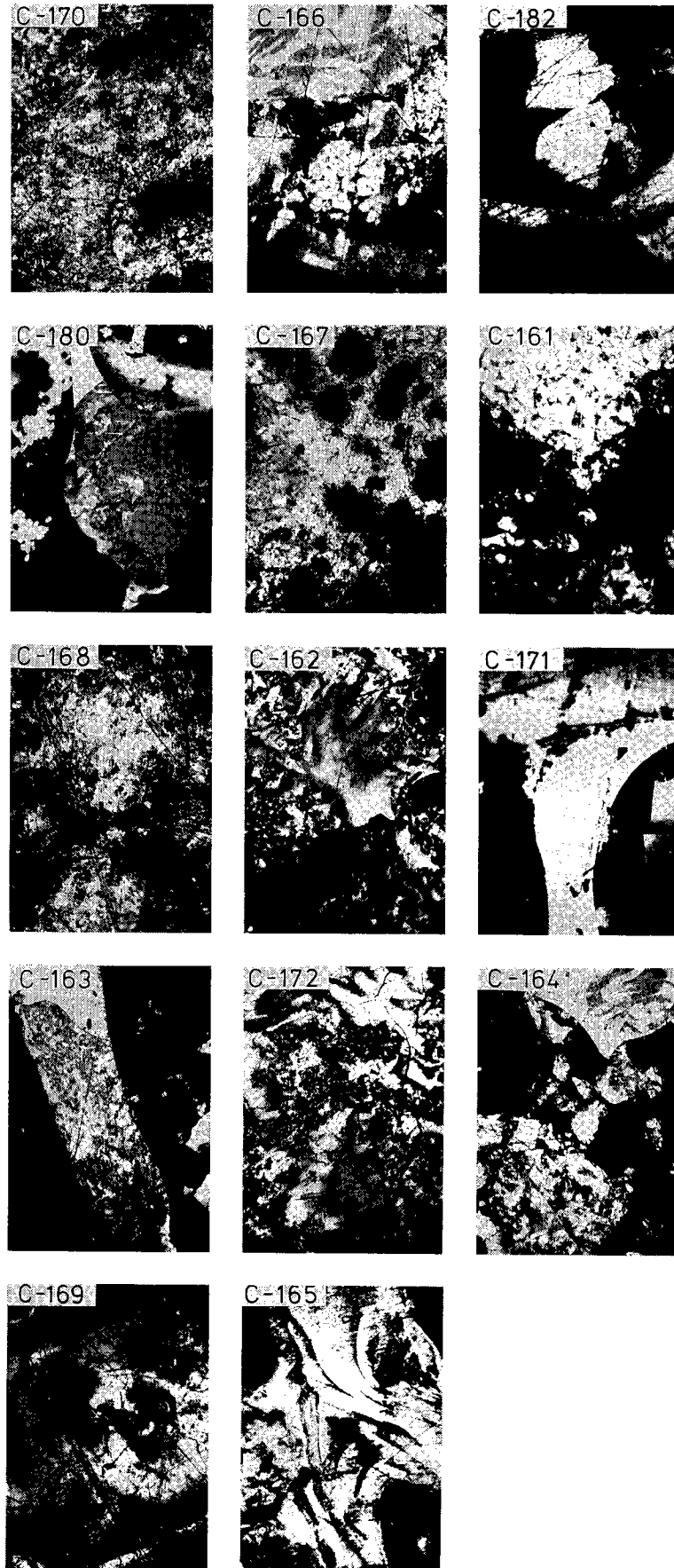


Photo. 5 Observation of optical anisotropy developed in Kweit oil asphalt polymers produced with various catalysts

SiCl<sub>4</sub>を用いた重縮合体では、400℃で等方性構造の中に球晶、微細モザイク、粗モザイク構造が発現し(C-167)、450℃体でより発達した流れ模様構造を示した(C-167)。

TiCl<sub>4</sub>触媒では、400℃において流れ模様構造が発現し(C-168)、450℃ではさらに発達した葉状流れ模様構造を与えた(C-162)。

CCl<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub>二元触媒では、CCl<sub>4</sub>触媒による重縮合体の場合と同じあるいは異方性組織構造の生成が抑えられる傾向が認められ、大部分が等方性構造を示した(C-171, C-163)。

CCl<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub>二元系やCCl<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub>三元系触媒では、異方性構造の生成はTiCl<sub>4</sub>単独触媒の場合よりも促進され、400℃において既に葉状構造が発現し(C-172, C-169)、450℃ではさらに発達した葉状流れ模様構造を与えた(C-164, C-165)。

以上のように、KAの重縮合はCCl<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>4</sub>ならびにこれら混合体触媒によって促進された。SiCl<sub>4</sub>触媒活性は最も小さく、混合体で増強される傾向が知られた。また、CCl<sub>4</sub>やSiCl<sub>4</sub>触媒で形成される重縮合体の光学異方性組織構造は等方性あるいは微細モザイク、粗モザイク構造に富んだものであり、TiCl<sub>4</sub>やCCl<sub>4</sub>あるいはSiCl<sub>4</sub>との混合体を触媒とする場合には流れ模様や葉状流れ模様構造の発達した重縮合体を形成することが分かった。

#### 4. 4 結 言

1) CCl<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>4</sub>ならびにこれら混合体はAn、CE、EP、CP、KAの重縮合を促進させる。これらの中でSiCl<sub>4</sub>の触媒活性は最も小さく、混合体触媒では活性が増強された。

2) 生成重縮合体の光学異方性組織構造は原料の性状に依存するが、同一原料からでも使用する触媒によって異なった光学異方性組織構造をもった重縮合体が得られた。

3) CCl<sub>4</sub>やSiCl<sub>4</sub>を触媒とした重縮合体は等方性やモザイク構造を主とした光学異方性組織構造を持つものに対して、TiCl<sub>4</sub>を触媒とした重縮合体は主として流れ模様構造を持つ。また、混合体を触媒とすることによって、光学異方性組織構造の発達を促進したり、逆に抑制したりする。これは出発原料の性状に影響される。

4) 原料の性状に適合した適切な触媒を選択すれば、所望の光学異方性組織構造の持った重縮合体の調製が可能である。

#### 文 献

- 1) 大谷杉郎, 真田雄三共著, 炭素化学の基礎, p63, オーム社, 1980.
- 2) 森田幹雄, 広沢邦男, 大内公耳, 燃協誌, 57, 765, (1978).

## 5 メソフェーズピッチの調製

広沢 邦男, 鶴江 孝, 高橋 富樹, 森田 幹雄

### 5.1 緒言

炭素繊維は炭素材料が具備する伝導性(熱, 電気), 耐熱性, 耐食性等の有用な性質を持つとともに, 高弾性, 高強度の機械的性質も優れていることから, 軽量構造物材料や耐熱材料の補強繊維としてますます重要性を増している素材である<sup>1)</sup>。

炭素繊維はガス状の炭化水素を高温熱分解して繊維を成長させる気相法, PANのような合成繊維を炭化する方法, コールタール等の重質瀝青物質を改質して紡糸炭化する方法で製造される<sup>2)</sup>。一方, 炭素繊維・炭素複合材をはじめ炭素成型体の製造において骨材であるフィラーを接着させるバインダー材の重要性も増しており, このための素材として合成樹脂や改質したピッチなどが用いられている<sup>3)</sup>。

本研究は, 上記の如き炭素繊維前駆体である紡糸用ピッチや骨材の形成に不可欠なバインダー材を瀝青物質の改質によって製造することに関する。瀝青物質の改質法には, 酸化重合法<sup>4)</sup>, 水素化法<sup>5)</sup>, 熱的重合法<sup>6)</sup>, 溶剤処理法<sup>7)</sup>, 接触法<sup>8)</sup>等があるが, 本研究は一種の接触法の範ちゅうに入る。

第1~4章で述べたように, 芳香族類の重縮合反応においてIV族ハロゲン化物は効果的な触媒として機能し, この反応によってメソフェーズの発達した重縮合体を調製できる。本知見に基づいて, 本研究では分子内に窒素を含むキノリンと安価な軟質コールタールピッチから高性能炭素繊維製造を目標とした紡糸可能なメソフェーズピッチやバインダー材調製の可能性を, 主として重縮合体の軟化点と光学異方性組織構造の観察結果から検討した。

### 5.2 実験

#### 5.2.1 試料

使用した試薬の純度は下記のとおりである。

キノリン(Qu): キシダ化学 特級品

軟質コールタールピッチ(SP): コールタール蒸留塔低部から排出される軟化点約60℃の軟質コールタールピッチで, THFに溶解後不溶分を除去し, さらにTHFを蒸発除去した。

四ヨウ化チタン(TiI<sub>4</sub>): キシダ化学 98%

四ヨウ化ゲルマニウム(GeI<sub>4</sub>): キシダ化学 99%

四塩化ジルコニウム(ZrCl<sub>4</sub>): キシダ化学 98%

#### 5.2.2 重縮合反応装置と反応方法

重縮合反応には, Fig. 1に示すガラス製反応器を使用した。

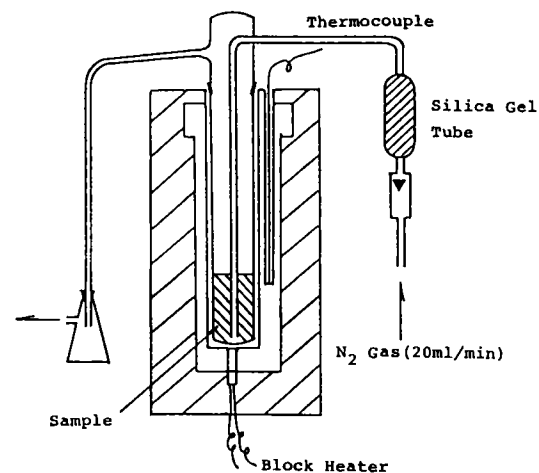


Fig. 1 Outline of polycondensation apparatus

重縮合体収率を増し, メソフェーズの発達成長のためには試料の熱処理条件が重要な要件となるので, 本研究では以下のような段階的な昇温熱処理法を採用した。すなわち, 反応器に所定量のQuあるいはSPと触媒所定量を入れて, 20ml/minの窒素ガスをバブリングさせながら, 4℃/minの昇温速度でまず任意温度まで昇温して任意時間加熱し, その後さらに4℃/minの昇温速度で任意温度まで昇温して任意時間反応させて重縮合した。Quを原料とする場合には, 反応終了後過剰の窒素ガスを送り込んで未反応物を留出させ, 残留物を重縮合体とした。PSを原料とした場合には, 反応後約7mmHgまで減圧にして未反応物を留出させ, 残留物を重縮合物として回収した。

#### 5.2.3 重縮合体の性状分析法

重縮合体収率は, 試料量に対する反応器の残留物量から求め, 軟化点は針入度計を用い, 固定炭素は工業分析法により, 光学異方性組織構造は第3章と同じ方法にしたがって観察した。

Table 1 Results for polycondensation of quinoline and properties of polycondensed products

Ex.No	Catalys	Qu/Cat (g/g)	Reaction Condition °C (hr)	Product yield (%)	Quinoline insolubl	Softning point (°C)	Fixed carbon	Isotropic structure observation
FC-61	ZrCl <sub>4</sub>	100/3	RT → 250 (2) → 280 (2) → 350 (1.5) → 450 (1)	46.5	5	210	55	Isotropic
FC-62	ZrCl <sub>4</sub>	100/3	RT → 320 (4) → 380 (2) → 450 (1.5)	43.0	98	400	70	Flow pattern
FC-63	ZrCl <sub>4</sub>	100/3	RT → 360 (5) → 450 (3)	50.5	99	440	74	Fine mosaic and Flow pattern
FC-64 (a)	ZrCl <sub>4</sub>	100/3	RT → 340 (9.5) → 380 (2.5) → 420 (2) → 450 (0.25)	65	73	260	63	Isotropic and Micro-sphere
FC-64	ZrCl <sub>4</sub>	100/3	RT → 340 (9.5) → 380 (2.5) → 420 (2) → 450 (0.5)	67	96	280	68	Isotropic and Flow pattern
FC-65	GeI <sub>4</sub>	100/5	RT → 340 (2) → 380 (6) → 420 (2) → 450 (1.5)	71	96	400	78	Flow pattern

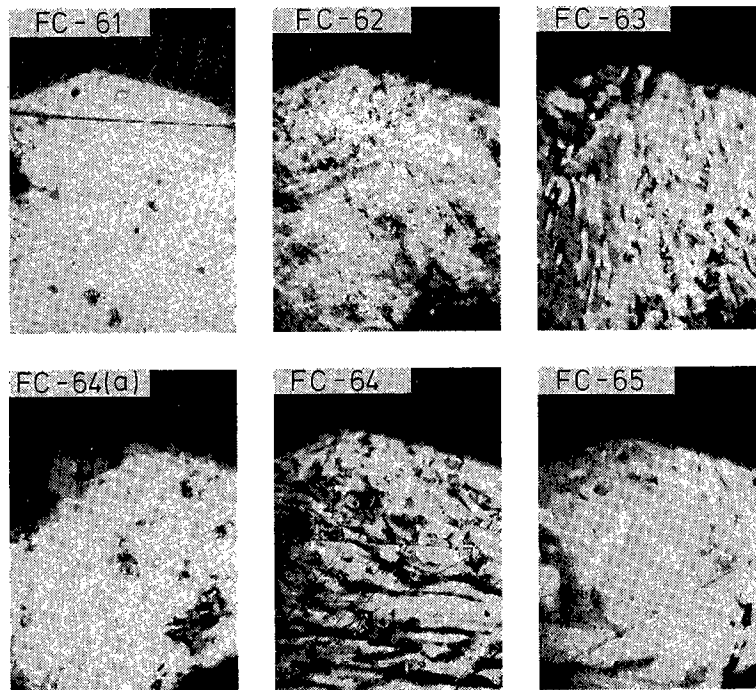


Photo 1 Observation of anisotropy developed in quinoline polymers

### 5. 3 実験結果と考察

#### 5. 3. 1 Quの重縮合

ZrCl<sub>4</sub>, GeI<sub>4</sub>を触媒としてQuの重縮合による紡糸性メソフェーズピッチの調製を試みた。

Quの重縮合反応結果と重縮合体の性状をTable 1に示した。

高強度、高弾性炭素繊維製造用のピッチの性状は、メソフェーズが発達し、軟化点が300~350°Cであることが必要とされる。

FC-61の熱処理条件では、重縮合体収率が46.5%、キノリン不溶分が5%で軟化点は210°Cでまだ低い。

Photo 1 (FC-61) のように光学異方性組織構造はまだ観察されなかった。

FC-62やFC-65では、450°Cで1.5hr熱処理しているためキノリン不溶分が96~98%と高く、Photo 1 (FC-62) (FC-65)に示すように流れ模様の異方性組織構造の発達しつつある重縮合体である。かつ固定炭素分も高く軟化点は400°Cであった。目標とする性状に近いピッチの調

製が可能ながことが確かめられた。

FC-63の条件では、450℃で3hr熱処理したために重縮合がさらに進行し、明確な流れ模様の異方性組織構造も発達して (**Photo 1** (FC-63)), 軟化点は440℃と高いものになった。

熱処理最終温度が同じで時間が異なるFC-64, FC-64(a)では、熱処理時間の増加とともに重縮合体収率, キノリン不溶分量, 軟化点が増した。**Photo 1** (FC-64)(FC-64(a)) に見るように光学異方性組織構造の発達した部分と未だ十分ではない部分が混在したもので、軟化点が300℃程度と紡糸は容易と判断されるピッチが得られた。

以上のように、IV族ハロゲン化物を触媒としてキノリンから含窒素重縮合体が得られ、熱処理条件の選択によってメソフェーズの発達した高軟化点ピッチを調製できることが確認された。

これら得られた含窒素ピッチの紡糸性や誘導される炭素繊維の物性の検討が必要である。

### 5. 3. 2 SPの重縮合

TiI<sub>4</sub>を触媒に用いてSPを重縮合改質し、紡糸用メソフェーズピッチ調製の観点から生成重縮合体の性状を検討した。結果を**Table 2**, **Photo. 2**に示した。重縮合温度, 重

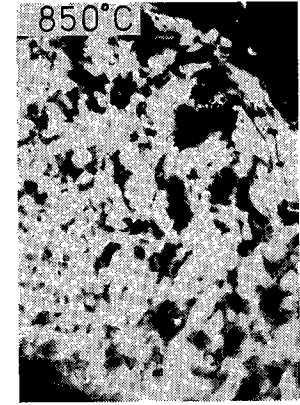
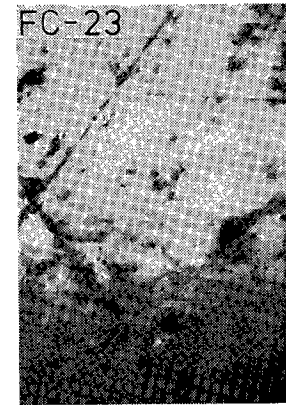
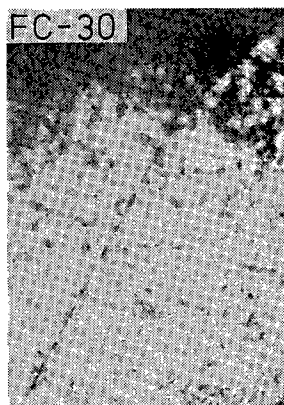
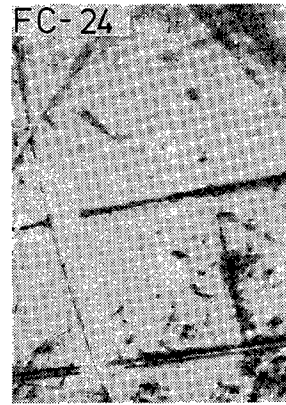
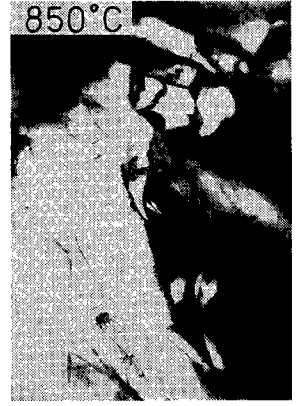
縮合時間による重縮合体の収率, 軟化点, 偏光顕微鏡観察結果とともに、重縮合体をさらに850℃で熱処理した場合の炭化物収率と炭化物の偏光顕微鏡観察結果も併せて示した。

SP単身の場合、400℃加熱では重縮合体収率約34%, 軟化点142℃であるが異方性組織構造の発現は未だ見られず、これの850℃熱処理では炭化物収率59%で粗モザイクや針状の光学異方性組織構造が認められた (FC-45, **Photo. 2** (FC-25, 850℃))。450℃で3 hrまたは5 hr熱処理すると球晶や微モザイク構造の発現が見られ、軟化点約200℃近くの重縮合体となり、850℃熱処理で流れ模様の異方性組織構造が確認された (FC-27, 28, **Photo. 2** (FC-27, 850℃)(FC-28, 850℃))。

一方、TiI<sub>4</sub>を使用すると反応時間は長い350℃という低い反応温度でも軟化点200℃以上で球晶や微モザイク構造組織の発現したピッチが生成し、この850℃熱処理体では100%光学異方性組織構造が確認された (FC-24, **Photo. 2** (FC-24, 850℃))。触媒使用量を増した360℃の重縮合では (FC-30), 反応温度が低いにも拘らず重縮合が促進され高融点は260℃を示したが、光学異方性組織構造は微細モザイク構造であり、この850℃熱処理体のそれもモザイク構造を持ち分子配向性に欠けるものとなった (**Photo. 2** (FC-30, 850℃))。さらに、FC-29の

**Table 2 Results for polycondensation of SP and properties of polycondensed products**

Ex. No	SP/Cat (g/g)	Temp (°C)	Time (hr)	Product yield (%)	Softening point (°C)	Isotropic structure observation	Yield at 800°C	Isotropic structure observation at 850°C
FC-25	46.8/0	400	1	33.6	142	Isotropic 100%	59.2	Coarse mosaic and Needle 100%
FC-27	47.0/0	450	3	31.5	189	Microsphere and Fine mosaic 20~30%	71.9	Flow pattern 100%
FC-28	47.6/0	450	5	44.9	205	Microsphere and Fine mosaic 40~50%	73.9	Flow pattern 100%
FC-24	47.4/4.5	350	9.5	60.8	203	Microsphere and Fine mosaic 10~15%	66.4	Coarse mosaic and Flow pattern 100%
FC-30	51.9/14.6	360	2.5	68.8	260	Fine mosaic >90%	81.4	Coarse mosaic 100%
FC-20	45.2/4.1	385	0.75	73.1	176	Fine mosaic 10% >	65.3	Coarse mosaic and Flow pattern 100%
FC-21	47.1/4.2	385	1	53.9	181	Fine mosaic 5% >	73.1	Coarse mosaic 100%
FC-23	48.6/4.5	385	2.5	47.3	189	Fine mosaic 10~15%	67.9	Coarse mosaic 100%
FC-26	47.9/4.5	400	1	51.1	228	Microsphere and Fine mosaic 50~60%	80.9	Large flow pattern 100%
FC-29	46.3/4.8	400	2	60.0	250	Microsphere and Fine mosaic 70~80%	79.2	Coarse mosaic 100%
FC-22	45.7/4.3	450	0.25	75.4	220	Microsphere and Fine mosaic 20~30%	75.4	Coarse mosaic 100%



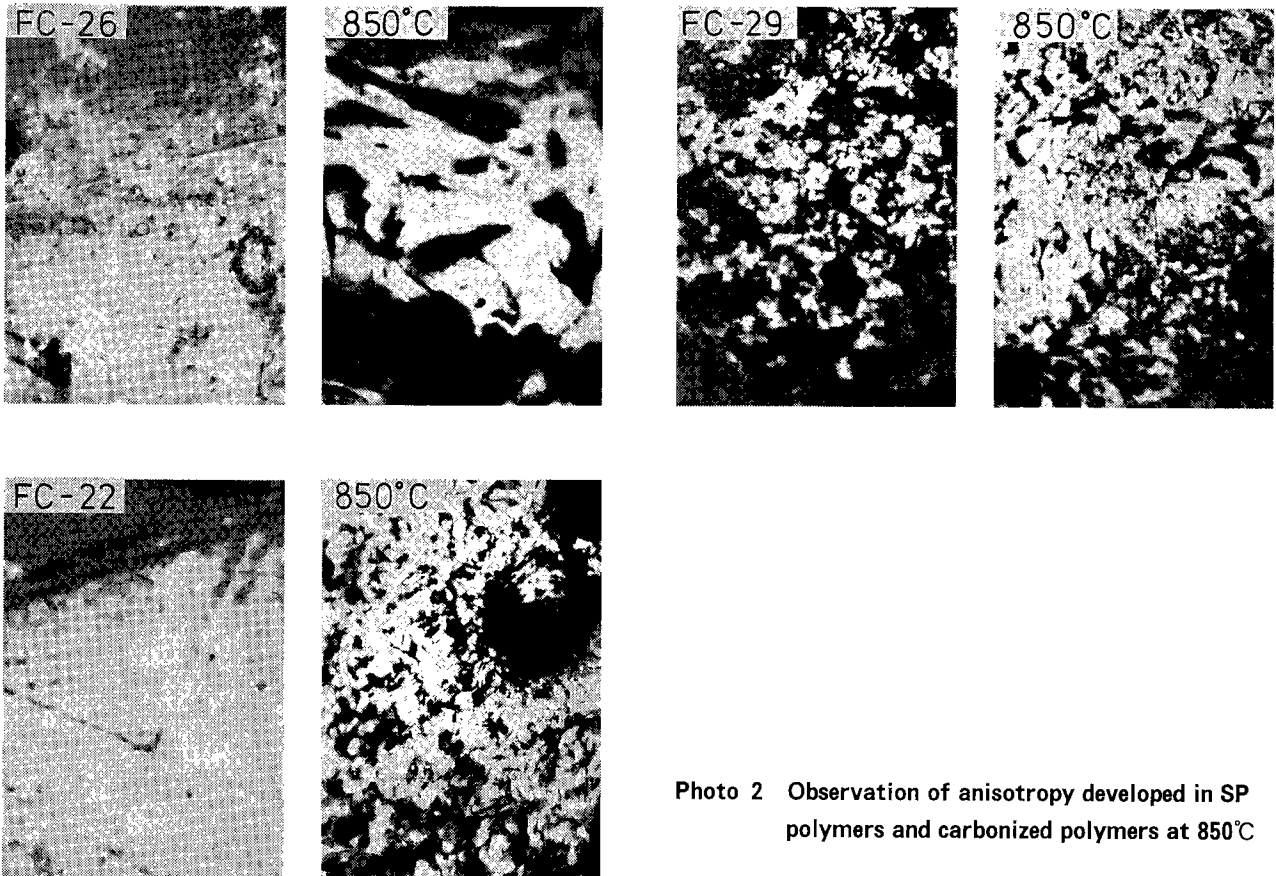


Photo 2 Observation of anisotropy developed in SP polymers and carbonized polymers at 850°C

ように400°C, 2hrでは重縮合体収率60%で軟化点250°Cのピッチが得られている。70~80%の球晶あるいは微モザイク構造が認められ、850°Cでは粗モザイク構造への組織の発達が確認された(Photo. 2 (FC-25, 850°C))。

いずれにしても350~400°Cの重縮合段階、次段の高温熱処理段階で、本研究のような方法で調製されたピッチは異方性組織構造の発達した炭素を与えた。このことは紡糸可能であれば次段の高温熱処理によってグラファイト構造の発達した高強度の炭素繊維体を製造できることを示唆している。

本改質ピッチの場合も紡糸や製造された繊維体の物性評価を試みる必要がある。

#### 5. 4 結 言

IV族ハロゲン化物を触媒とし適切な反応条件を設定すれば、QuやSPを原料として高軟化点をもつメソフェーズピッチを調製できることが確認された。今後、紡糸性や高温熱処理炭素繊維体の性能評価が必要である。

#### 文 献

- 1) 石川敏功, 長沖 通, 新・炭素工業, p370, 近代編集社, (1982).
- 2) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, 炭素繊維, p101, 近代編集社, (1983).

- 3) 木村脩七, 堀田あいら, 大沢栄也, 安田公一, 松尾陽太郎, 炭素, **1992**, 228.
- 4) For example, Otani S., Kubota G., Oya A. and Koitabashi T., *Tanso*, **52**, 13 (1968).
- 5) For example, Mochida I., Matsuoka H., Fujita H., Korai H. and Takeshita K., *Carbon*, **19**, 263 (1981).
- 6) 特公昭49-8634号公報, 特公昭45-28023号公報.
- 7) 特開昭54-55625号公報.
- 8) For example, Mochida I. and Takeshita K., *Sekiyu Gakkaishi*, **20**, 183 (1977).

#### 補遺 ピッチの紡糸と炭素繊維化の試み

「目的」上記の方法で調製したメソフェーズピッチの紡糸の可能性と得られた炭素繊維体の特性を調べた。

「方法」Fig. 1のような紡糸装置を用いて、FC-21の改質ピッチの紡糸を約200°Cで試みた。改質ピッチが紡糸用ピッチとして最適性状でないこと、紡糸技術が未熟なために長繊維には紡糸出来ず、最長のものでも5m程度であった。これを20cm程度に切断して縦型の管状炉に入れて約200°Cで30min間空気中で加熱し、繊維表面に酸化被膜を形成させた。これをさらに横型管状炉に移し、窒素気流中、850°C, 1hr加熱して炭素状繊維を得た。こ



れを強度測定用試料とした。繊維強度測定にはオートグラフを用いた。

「結果」炭素繊維径と引っ張り強度、引っ張り弾性率との関係を Fig. 2(a)(b)に示した。

繊維が細くなるほど強度、弾性率が高くなる結果が確認された。

低弾性炭素繊維の一般的な強度、弾性率はそれぞれ  $100\sim 70\text{Kg/mm}^2$ 、 $4\sim 7\times 10^3\text{Kg/mm}^2$ であるので、 $850^\circ\text{C}$ 熱処理体（径の細いもの）はおおよそこのクラスの炭素繊維に属することになる。さらに高温熱処理すれば、グラファイト構造の発達した炭素体に変化するので、本研究のような方法で重縮合改質されたピッチから、高強度、高弾性を備えた炭素繊維の製造が期待できる。

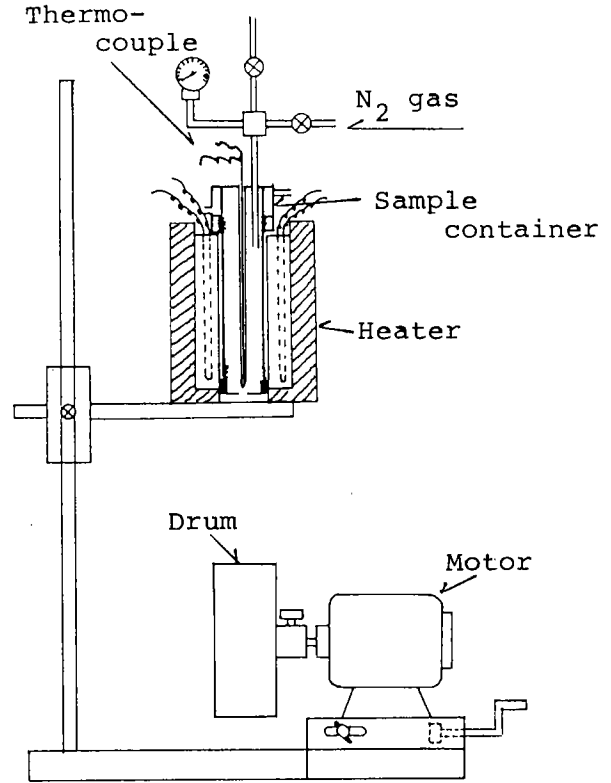


Fig. 1 Spinning apparatus

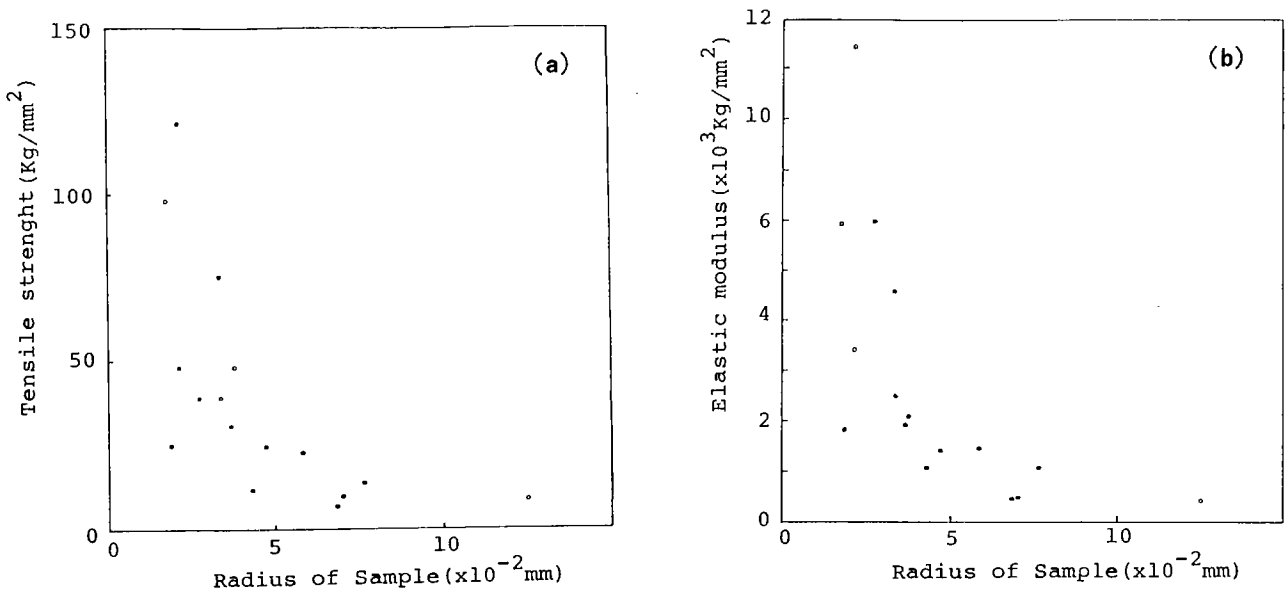


Fig. 2 Relation between tensile strength, elastic modulus and radius of sample

## 6 アントラセン重縮合体の高温熱処理と複合化炭素体の製造

広沢 邦男, 高橋 富樹, 森田 幹雄

### 6.1 緒言

芳香族類の液相炭素化段階において, IV族ハロゲン化物を重縮合促進剤として使用すると同時に生成重縮合体中に積極的に残留させ, 次段の高温熱処理においてIV族化合物を分散させた炭素複合体を調製できる可能性がある。

本研究では,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiI}_4$ ,  $\text{GeI}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$  を重縮合促進剤に用いて調製したアントラセン重縮合体を2000℃まで高温熱処理した場合の母材炭素のグラファイト化性, 残留IV族化合物の形態変化と,  $\text{TiI}_4$ による重縮合体を例としてIV族元素の分散状態, 粉末状生成炭素複合体の導電性と空気中における酸化反応性を検討してみた。

### 6.2 実験

#### 6.2.1 試薬

使用した試薬ならびに純度は下記のとおりである。

アントラセン(An)	キシダ化学	特級品
四塩化炭素( $\text{CCl}_4$ )	キシダ化学	特級品
四塩化珪素( $\text{SiCl}_4$ )	キシダ化学	特級品
四ヨウ化チタン( $\text{TiI}_4$ )	キシダ化学	98%
四ヨウ化ゲルマニウム( $\text{GeI}_4$ )	キシダ化学	99%
四塩化ジルコニウム( $\text{ZrCl}_4$ )	キシダ化学	98%
四塩化ハフニウム( $\text{HfCl}_4$ )	キシダ化学	98%
グラファイト(Graph)	スペクトル測定用	

#### 6.2.2 重縮合反応装置と反応方法

重縮合反応にはFig. 1に示したガラス反応器 ( $\text{CCl}_4$  の反応ではオートクレーブ)を使用した。

反応器に所定量のAnと重縮合促進剤を所定量入れて, 20ml/minの窒素ガスをバブリングさせながら, 4℃/minの昇温速度でまず250℃まで昇温して1時間加熱し, その後さらに4℃/minの昇温速度で400℃まで昇温して1時間反応させた。反応後過剰の窒素ガスでバブリングしながら未反応物を留出させ, 反応器中の残留物を重縮合物として回収した。

重縮合物収率をTable 1に示す。これを高温熱処理試

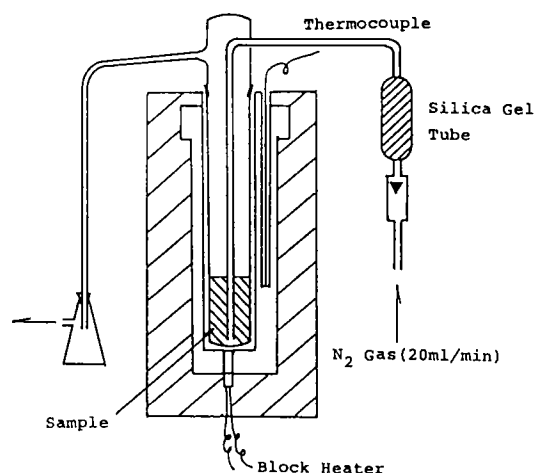


Fig. 1 Outline of polycondensation apparatus

Table 1 Polycondensation results and properties of polymers

Ex. No	C-173	C-185	C-184	F-37	F-36	F-38
Catalyst	$\text{CCl}_4$	$\text{SiCl}_4$	$\text{TiI}_4$	$\text{GeI}_4$	$\text{ZrCl}_4$	$\text{HfCl}_4$
Sam./Cal. (g/g)	7/7.9	7/7.3	30/12	30/13	30/5.2	21/5.0
Product amount (g)	7.4 (104%)	3.8 (55%)	29.9 (99%)	28.4 (95%)	27.3 (91%)	19.7 (94%)
H	3.67	3.25	2.84	2.82	3.91	3.89
C	87.87	88.72	70.93	73.93	79.06	77.78
M		1.31	2.86	5.70	5.65	9.52
Other	8.46	6.72	23.37	17.55	11.38	8.81

料とした。

### 6. 2. 3 高温熱処理装置と熱処理法

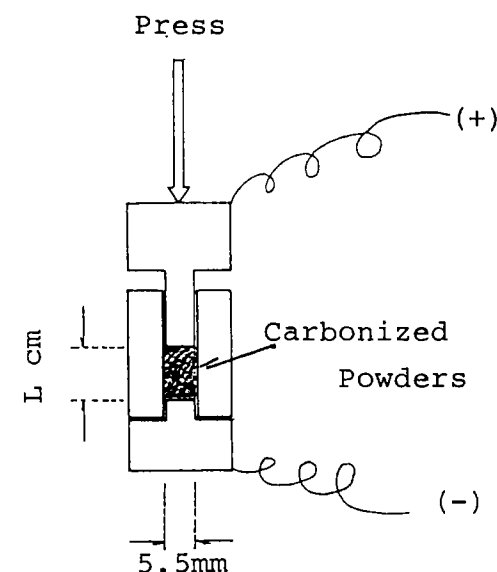
重縮合物の1500℃までの熱処理には横型管状炉を用い窒素ガスを200ml/min流しながら、10℃/minで所定の温度まで昇温して1時間加熱した。2000℃での熱処理にはグラファイト発熱体タンマン炉を使用し、窒素雰囲気下10℃/minで昇温し1時間加熱した。

### 6. 2. 4 熱処理物の性状分析法

熱処理温度による母材炭素のグラファイト構造の発達と残留IV族化合物の形態変化をX線回折により、母材炭素中のTi化合物の分散状態を常法に従いX線マイクロアナライザーを用いて調べた。

また、粉末状炭素複合体の導電性はFig. 2に示す装置を用いて加圧量を変えて抵抗値を測定し、図中(1)式に従い無限大加圧時への外挿値を試料抵抗値として算出した。

粉末状炭素複合体の空気中の酸化反応性は、理学電気(株)製TG/DTA装置を用い、試料5~7mgを空気中で10℃/minで昇温して行く過程でのTG/DTA曲線の重量減量開始温度、最大発熱温度、重量減量終了温度などの特性温度から評価した。



$$R = a/P + b \quad (1)$$

R: conductance  $\Omega \text{ cm}^{-1}$   
 P: pressure  $\text{Kg/cm}^2$   
 a, b: constant

Fig. 2 Conductance measurement apparatus

## 6. 3 実験結果と考察

### 6. 3. 1 残留IV族化合物の形態変化と母材炭素のグラファイト化性

Table 1に示したAn重縮合体を2000℃まで熱処理して、重縮合物中に残留しているIV族化合物の形態変化と母材炭素のグラファイト化性をX線回折法により検討した。

結果をFig. 3に示した。

$\text{CCl}_4$ による重縮合体(炭素前駆体)では、1. 3. 3 (Photo 2 (C-173))で述べたように光学異方性構造はまだ発現していないが、Fig. 3 (C-185)から明らかのように高温熱処理によってグラファイト構造に富む炭素に変化することが確認された。一方、2. 3. 6で述べたように $\text{CCl}_4$ の一部は重縮合体中に取り込まれており、 $\text{CCl}_4$ 由来の炭素はグラファイトを構成する炭素として残留する。

$\text{SiCl}_4$ でのAn重縮合体の偏光顕微鏡観察では微細なモザイク構造の発現が認められるので(1. 3. 3 (Photo 2 (C-185))), 乱層構造をとったハードカーボンを与えることが予測された。2000℃熱処理体のLcは33Åに過ぎず、この触媒を用いた場合には原料が同じでも構造の異なる炭素体を形成してしまうことが分かった。用いた $\text{SiCl}_4$ は $\text{SiO}$ として重縮合物中に残留し、1500℃で $\text{SiC}$ に転化した。1500℃以上でグラファイト構造の乏しい炭素と $\text{SiC}$ の複合体となった。

$\text{TiI}_4$ を触媒としたAn重縮合体では、発達した流れ模様の光学異方性構造が認められ(1. 3. 3 (Photo 2 (C-184))), 高温熱処理によって構造の発達したグラファイトに転化することが確認された。重縮合物中に残留した $\text{TiI}_4$ は、窒素ガスあるいは空気中の水分と反応して不揮発性の $\text{TiO}_2$ となり、850℃まではアナタース、その後1500℃まではルチル、それ以上の熱処理温度では $\text{TiO}_2$ が $\text{TiC}$ に変化して母材炭素に残ることが分かった。すなわち、750℃まではグラファイト構造の極めて乏しい炭素とアナタースの、750~1500℃ではグラファイト構造の発達しつつある炭素とルチルの、1700℃以上ではグラファイト構造の発達した炭素と $\text{TiC}$ の複合体を形成した。

$\text{GeI}_4$ を用いたAn重縮合体では、 $\text{TiI}_4$ の場合と同じく流れ模様の発達した光学異方性組織構造を観察した(1. 3. 3 (Photo 1 (FC-37))). 高温熱処理によって母材炭素はグラファイト構造の発達した炭素に変化した。重縮合体中にはそのままの形の $\text{GeI}_4$ と $\text{GeO}_2$ および元素状Geに変化して残留していることが知られた。850~1500℃の熱処理では元素状Geのみが認められ、炭素とGeの複合体を形成することが分かった。2000℃ではGeが揮発するため炭素単身体に変化した。

$\text{ZrCl}_4$ や $\text{HfCl}_4$ を用いたAn重縮合体では流れ模様の発達した光学異方性構造が観察され(1. 3. 3 (Photo 1 (FC-36, 38))), 高温熱処理によってグラファイト構造の発達した炭素に転化した。2000℃までの熱処理体はZrあ

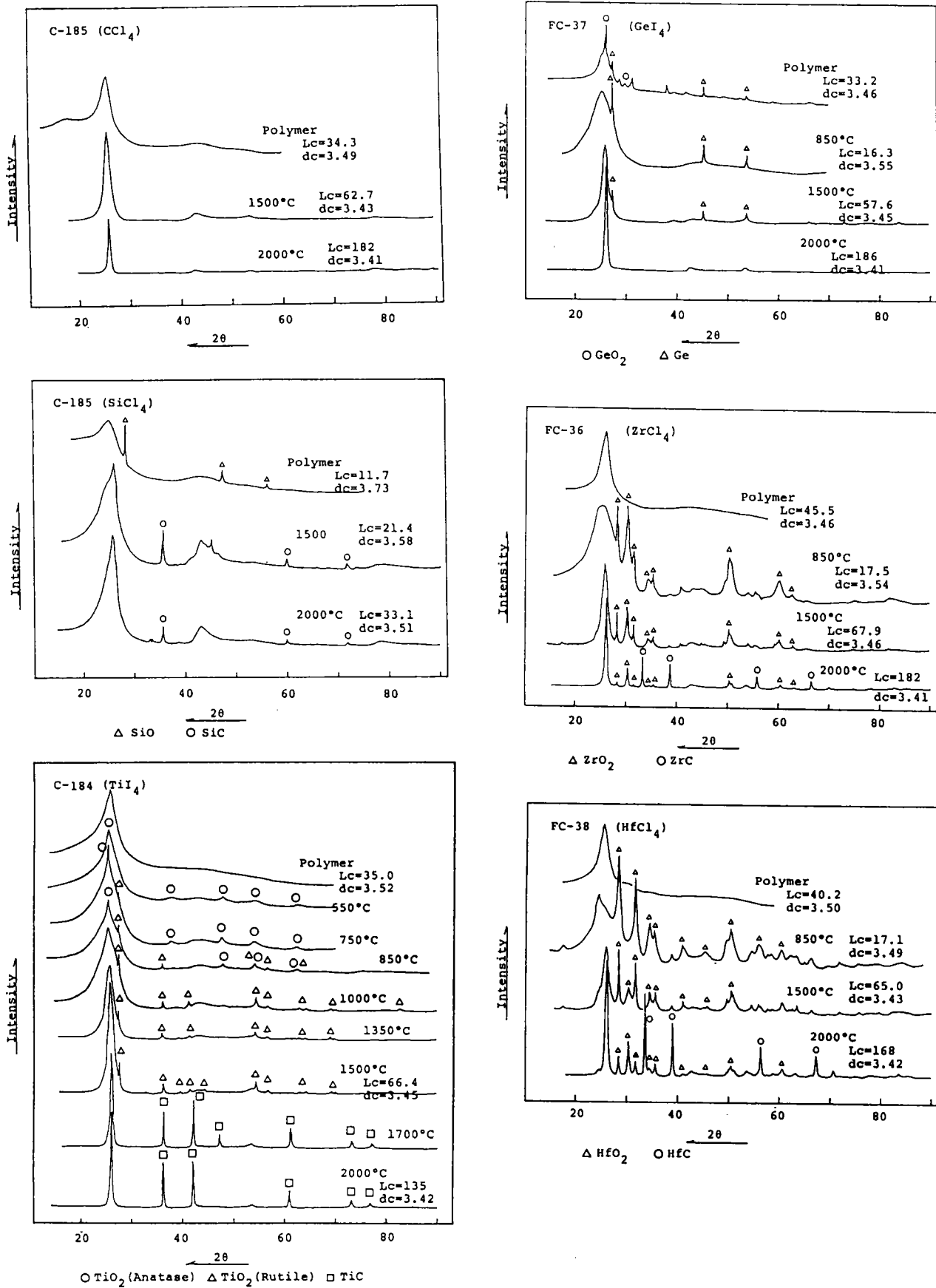


Fig. 3 Change for X-ray diffraction patterns of carbonized products of anthracene polymers with heat treatment temperatures

るいはHf 酸化物と炭素の複合体となり、2000℃でZrCあるいはHfCの形成が認められた。2000℃以上の熱処理ではこれらの炭化物と炭素の複合体が形成されると推察される。

以上のように、出発原料が同じでも使用するハロゲン化合物によって重縮合体には異なった光学異方性組織構造が発現、すなわち炭素前駆体分子の配向性が異なったものが形成し、これに対応した炭素（グラファイト）構造を与える。重縮合体中のIV族ハロゲン化合物は酸化物として残留し、Ge以外は1500℃以上で炭化物に転化する。ゲルマニウムは元素状ゲルマニウムとして残留する。そして母材炭素との複合体を形成する。

一方、残留した酸化物、炭化物が母材炭素のグラファイト構造の形成に接触的な影響を与えることも予測されるが、本研究では明らかでない。

### 6. 3. 2 炭素複合体中のIV族化合物の分散状態

炭素複合体中のIV族化合物の分散状態をTiI<sub>4</sub>を触媒とした試料を例としてX-線マイクロアナライザーを用いて観察した。

重縮合体、1500℃熱処理体、2000℃熱処理体の組成像、チタニウム像、酸素像をPhoto 1, 2, 3に示した。

重縮合体ではTiI<sub>4</sub>はTiO<sub>2</sub>に変化して残留している。写真は100μ程度の粒子を観察しているが、チタニウム像

では中央部に若干濃いチタン像が認められるものの酸素像をみると粒子全体に酸素の分布が確認され、TiO<sub>2</sub>はかなり細かな粒でほぼ均一に分散していると判断される。1500、2000℃熱処理体の写真では約60μの粒子に照準を当てている。TiO<sub>2</sub>はTiCに転化しているため酸素像は明確でない。チタニウム像では粒子の輪郭が明らかであり、粒子全体に分布している。ただし像に濃淡が見られるが、これは粒子表面の凹凸が大きいため、TiCは極めて細かな粒子状で母材炭素全体に均一に分散していると推察できる。

以上TiI<sub>4</sub>の場合を例として示したが、他のIV族化合物の場合もほぼ同じく残留物は微細な結晶として母材炭素中に均一に分散していると判断される。

### 6. 3. 3 粉末状炭素複合体の導電性

複合体の形成によって導電性が如何に変わるかを検討した。

導電性測定結果をTable 2に示した。

粉末状 Graph の外挿導電度は $9.80 \times 10^{-4}$  (Ω, cm<sup>-1</sup>)である。

CCl<sub>4</sub>やSiCl<sub>4</sub>により得られた炭素体の導電度は熱処理温度の上昇によるグラファイト構造の発達とともにGraphの値に近づく傾向が知られる。しかし、TiI<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, GeI<sub>4</sub>, HfCl<sub>4</sub>を用いて調製した炭素複合体では

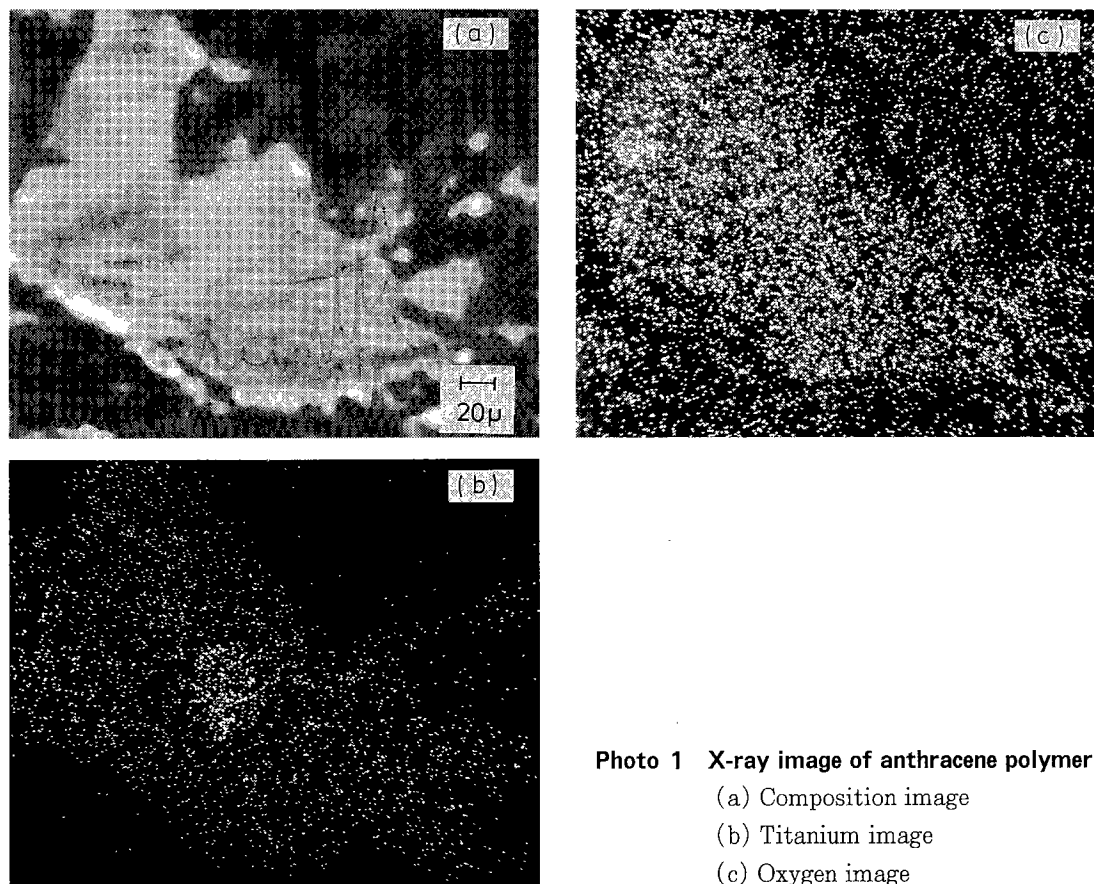


Photo 1 X-ray image of anthracene polymer  
 (a) Composition image  
 (b) Titanium image  
 (c) Oxygen image

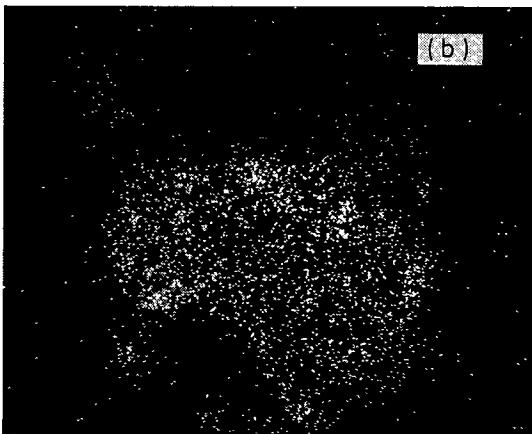
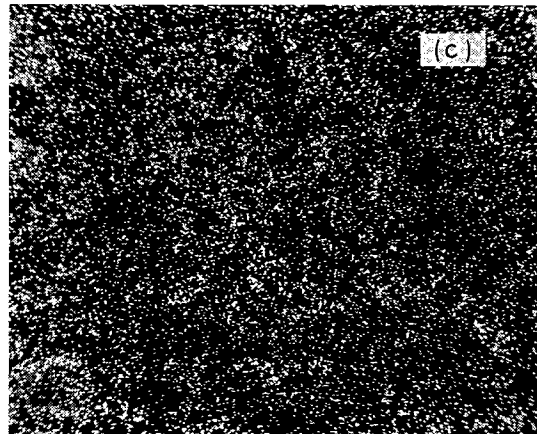
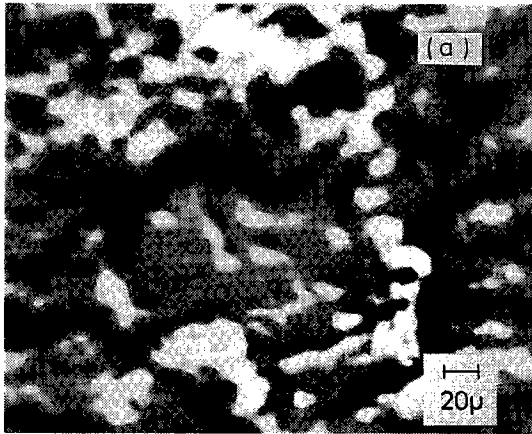


Photo 2 X-ray image of carbomized product at 1500°C

- (a) Composition image
- (b) Titanium image
- (c) Oxygen image

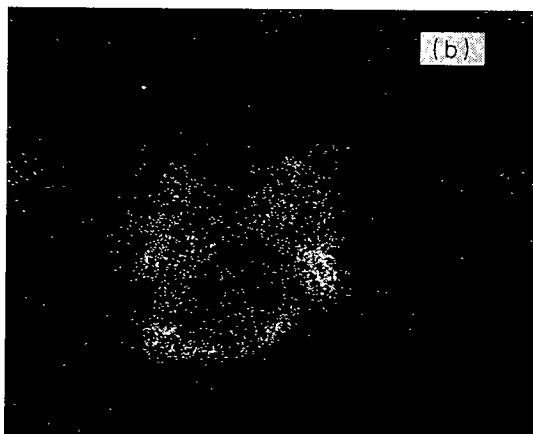
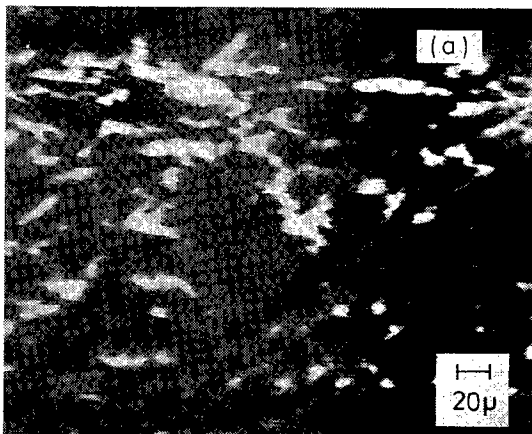


Photo 3 X-ray image of carbomized product at 2000°C

- (a) Composition image
- (b) Titanium image
- (c) Oxygen image

**Table 2 Change of conductance of carbonized powders at  $P_{\infty}$  ( $\Omega, \text{cm}^{-1}$ ) with heat treatment temperatures**

H.T.T.(°C)	Graphite	C-173	C-185	C-184	FC-37	FC-36	FC-38
Polymer		( $6.15 \times 10^3$ )	( $2.93 \times 10^4$ )	( $2.98 \times 10^3$ )	( $1.84 \times 10^3$ )	( $3.86 \times 10^4$ )	( $3.60 \times 10^5$ )
550				( $1.90 \times 10^3$ )			
650				$1.30 \times 10^0$			
750				$8.50 \times 10^{-1}$			
850				$1.67 \times 10^{-2}$	$1.00 \times 10^{-2}$	$4.20 \times 10^{-3}$	$1.51 \times 10^{-2}$
1000				$9.20 \times 10^{-3}$			
1350				$7.30 \times 10^{-3}$			
1500		$7.50 \times 10^{-3}$	$2.71 \times 10^{-3}$	$1.27 \times 10^{-2}$	$7.60 \times 10^{-3}$	$3.40 \times 10^{-3}$	$2.20 \times 10^{-3}$
2000	$9.80 \times 10^{-4}$	$1.10 \times 10^{-3}$	$1.42 \times 10^{-3}$	$1.40 \times 10^{-2}$	$1.69 \times 10^{-2}$	$1.06 \times 10^{-2}$	$3.67 \times 10^{-3}$

Values in ( ) are at  $P_{100 \text{ kg/cm}^2}$

1500や2000℃熱処理体で導電度が低下する傾向がある。この温度領域では炭化物との複合体を作っているの、これが影響したことが考えられる。ただし、 $\text{SiCl}_4$ からの炭素複合体ではSiCとグラファイト構造の発達していない炭素との複合体を形成しているが導電度は低下していない。SiCとの複合化の効果が明らかに現れた結果と推定できる。

本研究のような方法で、グラファイト化の進行したあるいはグラファイト構造の未発達の母材炭素と炭化物を

複合させることによって電導性の異なった複合体が調製できる。

6. 3. 4 粉末状炭素複合体の酸化反応性

2000℃で調製した炭素複合体の酸化反応性を検討した。

空气中における炭素複合体のTG/DTA曲線をFig. 4に示した。重量減量開始温度 ( $T_s$ ), 最大発熱開始温度 ( $T_m$ )ならびに重量減量終了温度 ( $T_f$ ) の高い性状の炭素複合体は酸化反応性に乏しい, すなわち耐酸化性に富

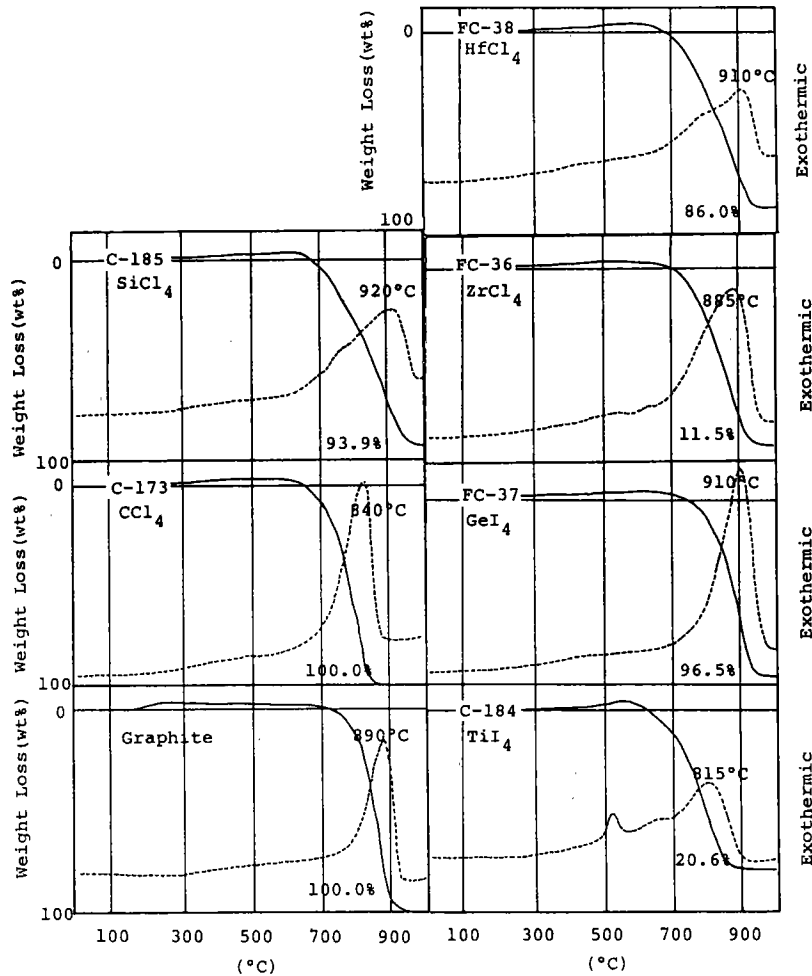


Fig. 4 TG/DTA Curves of carbonized powders of anthracene polymers treated at 2000°C

むことを意味する。

Lcが1000Å以上の Graph ではTsが710°C, Tmは890°C, Tfが940°Cである。

炭素単身体であるCCl<sub>4</sub>を用いての熱処理体では, Tsが620°C, Tmが840°C, Tfが890°Cで明らかにGraphよりも酸化され易い。Lcが182Åなので, このグラファイト構造の差が反応性の相違として観察されたのであろう。

SiCl<sub>4</sub>を用いて調製されたSiC/C複合体では, Tsが630°C, Tmが920°C, Tfが990°Cである。広い温度範囲で酸化反応を受けている。かつ, グラファイト構造が殆ど発達していないにも拘らずTm, Tfが高いことが特徴である。耐酸化性が改善されたことを意味し, これはSiCとの複合の効果といえよう。

これとは逆にTiC/Cを構成するTiI<sub>4</sub>を用いての熱処理体では, Tsが420°C, Tmが815°C, Tfが910°Cで, かつTG, DTA曲線が複合図形を示した。520°C近傍の発熱ピークはTiCの酸化を意味する。母材炭素のLcが248Åと他よりもグラファイト化が進行しているにも拘らずTmが低く, 酸化され易いことが知られた。TiCとの複合化, 酸化過程でのTiO<sub>2</sub>の生成が母材炭素の酸化反応性に影響した結果なのであろう。

GeI<sub>4</sub>を用いてのGe/C複合体 (Geは殆ど検知されない程度) では, Tsが780°C, Tmが910°C, Tfが960°Cで鋭い発熱ピークを示した。Lcが186Åでグラファイト化が進んでいるが, Graph程でない。しかし, 耐酸化性に富んだものになっている。物理的に空気との接触が妨げられる状態が作られていると推察される。

ZrCl<sub>4</sub>やHfCl<sub>4</sub>からの複合体は, 酸化物, 炭化物の複合体となっていて, 幅の広い複合発熱ピークを示してい

る。SiCl<sub>4</sub>からの複合体と同じ状況が知られ, Lcがそれぞれ182Å, 168Åであることから判断して複合化によって耐酸化性が増したと言えよう。

以上炭素を複合化させることによって酸化性が増すもの, 耐酸化性が改善されるものを調製できることが分かった。

#### 6. 4 結 言

1) 流れ模様の光学異方性構造の発達したAn重縮合体はグラファイト構造の発達した炭素体を, モザイク模様を示す重縮合体はグラファイト構造の乏しい炭素体を与えた。

2) ハロゲン化炭素では構成する炭素元素の一部が母材炭素に変化する。その他IV族ハロゲン化物では微細な酸化物として重縮合体に均一分散し, 熱処理温度の上昇とともに結晶構造の発達した微細な酸化物となり, さらに温度の上昇により炭化物として母材炭素中に残留する。IV族元素によるが, 1500°C以上で炭化物と炭素の複合体となる。ただし, ハロゲン化ゲルマニウムの場合ではゲルマニウムと炭素の複合体を形成する。

3) 粉末状炭素複合体の導電性は熱処理温度の上昇による母材炭素のグラファイト構造の発達とともに増すが, 炭化物との複合体の形成により低下する傾向が知られた。複合化の効果と判断された。

4) 2000°C熱処理炭素複合体の耐酸化性は, 複合化により増す傾向が知られた。特に, SiCやGeとの複合化の影響が大きかった。しかし, TiCとの複合化では逆に耐酸化性は低下した。



## 7 ZrCl<sub>4</sub>によるキノリンの重縮合と重縮合体の高温熱処理\*1

高橋 富樹, 広沢 邦男, 日野 雅夫, 森田 幹雄, 蒲生 真一\*2, 武田 新一\*2, 竹野 昇\*2

### 7.1 緒言

著者らは、ハロゲン化炭素を炭素化促進剤として用いることによって芳香族類を効率よく重縮合させ得ることやハロゲン化炭素の選択によって生成炭素前駆体の分子配向性に变化を与え得ることを既に報告した<sup>1,2)</sup>。さらに、炭素以外のIV族ハロゲン化物の炭素化促進作用や芳香族類との錯体形成を予測させたことから、重縮合段階で積極的にIV族化合物を分散残留させた炭素複合体の調製の可能性が考えられた。

本研究では、ZrCl<sub>4</sub>を炭素化促進剤として、ZrCl<sub>4</sub>と錯形成が予測されたキノリンを重縮合し、Zrを残留させた炭素複合体の調製を試みた。すなわち、重縮合反応経路を明らかにするとともに、Zrの残留したキノリン重縮合物を高温熱処理した場合の残留Zrの形態変化と母材炭素のグラファイト化性、かつ、生成粉末状炭素複合体の反応性として酸化反応を検討した。

含窒素多環芳香族類の重縮合と炭素化の研究は、コールタールピッチ等のグラファイト化性に及ぼすヘテロ化合物の影響を明らかにする目的から三環以上の芳香族類について研究した例は多い<sup>3)~6)</sup>。また、炭素体骨格分子中に積極的にヘテロ原子を残留させることによって、新たな機能の発現を期待した炭素材の調製も試みられている<sup>7,8)</sup>。しかし、触媒として用いた物質を触媒として機能させると同時に、積極的に残留させて複合体を調製しようとした試みは見られない<sup>9)</sup>。

一方、キノリンの重縮合反応機構については、塩化亜鉛を触媒とした検討例が報告されている<sup>8)</sup>。ZrCl<sub>4</sub>を用いた本研究では、重縮合成分の量的変化や分子量分布の変化ならびに分別成分の詳細分析により、重縮合反応の進行過程を追跡しようとした。

### 7.2 実験

#### 7.2.1 試薬

重縮合原料としてのキノリンは和光純薬工業特級品を、重縮合促進剤としてのZrCl<sub>4</sub>はキシダ化学工業一級品(98%)をそのまま使用した。

また、重縮合反応中の置換用窒素ガスは市販ボンベ詰め(99.5%)で、シリカゲルを充填した乾燥管を通過後

使用し、炭素化段階の置換用窒素ガスは市販ボンベ詰め高純度品(99.999%)を、グラファイト化過程での置換用アルゴンガスは市販ボンベ詰め高純度品(99.999%)をそのまま使用した。

#### 7.2.2 重縮合反応装置と反応方法

Fig. 1に重縮合反応装置の概略を示す。

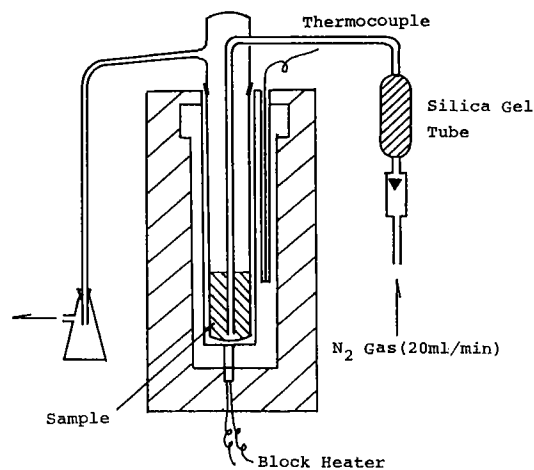


Fig. 1 Outline of polycondensation apparatus

反応容器はパイロックスガラス製のオープン型で、内径4cm、長さ35cmのサイズである。反応容器上部には側管を取り付け、試料、ガスの流出が可能になっている。また、反応容器上部から底部に向かって内径5mmのパイロックスガラス管を入れ、ガスを送入した。

反応容器の加熱はブロックヒーターで行い、このヒーターに埋め込んだ熱電対により±3℃で温度制御した。

反応容器に10-20gのキノリンと所定量のZrCl<sub>4</sub>を入れ、窒素ガスを20-30ml/minの割合で流しながら、4℃/minの昇温速度でまず250℃まで昇温して1hr反応させ、さらに4℃/minの昇温速度で所定の温度まで昇温して試料を一部還流させながら所定の時間反応させた。

反応時間終了後加熱を止め、ヒーター中で反応容器を約250℃まで徐冷しながら過剰の窒素ガスを送入して未反応物を追い出し、未留出物を重縮合物として回収した。

重縮合物は、反応温度において粘濁な液体あるいは固体であった。

回収重縮合物は秤量後、性状分析や高温熱処理試料とした。

\*1: 日エネ誌、73、p831-840 (1994) より転載 (日本エネルギー学会より転載許可)

\*2: 室蘭工業大学応用化学科

なお、重縮合物収率は以下のようにして算出した。

収率 = 回収重縮合物重量 / (試料重量 + 促進剤重量)

また、重縮合物中のTHF（テトラヒドロフラン）可溶分割合（又は、不溶分割合）は、回収重縮合物 1g を 100ml の THF 中に入れ一昼夜放置して可溶分を溶解させたのち、口紙を用いて口過分離し、不溶分をさらに THF で口液の色が消失するまで洗浄し、これを乾燥したのちの重量から算出した。

### 7. 2. 3 高温熱処理装置と熱処理法

1,500℃までの高温熱処理にはシリコニット発熱体の横型管状炉を使用し、アルミナポートに入れた重縮合物を管状炉中央に挿入し、窒素ガスを50-100ml/minの割合で流しながら、また、2,500℃までの高温熱処理には黒鉛発熱体のタンマン炉を使用し、1,200℃で予備加熱処理した炭化物を黒鉛ルツボに入れて炉内をアルゴンガスで置換したのち、各々の試料を10℃/minの昇温速度で所定の温度まで昇温して1hr加熱処理した。加熱終了後放冷し、生成熱処理物を秤量後性状分析試料とした。

### 7. 2. 4 生成物の性状分析法

重縮合反応径路を明らかにするために、キノリン重縮合物中のTHF可溶分について、反応の進行に伴う分子量分布の変化と可溶成分の同定を試みた。分子量分布の測定は、前報<sup>10)</sup>と同じくTHFを展開剤とするGPCを用いて行った。GPCで分離されたTHF可溶成分を分取し、Finnigan MAT社製Incos-50型GC/MSを用いて70eVでイオン化して構成成分を同定した。

高温熱処理物については、学振法<sup>11)</sup>に準拠して粉末X線回折法を用いて炭素のグラファイト化性を調べ、熱処理物中に残留するZrの形態変化も観察した。

また、重縮合物や高温熱処理物のC, H, Nの元素分析は柳本セミマイクロCHNコーダーを用いて行い、Zr含量はこれら試料を1,300℃で燃焼したのちに残留するZrO<sub>2</sub>量から算出した。

さらに、高温熱処理物の酸化反応性は、理学電機社製TG-DTA装置を用い、粉末試料7-9mgを空気自然対流下、10℃/minの昇温速度で1,300℃まで昇温した時の示差熱ならびに重量減量曲線から比較検討した。

## 7. 3 実験結果と考察

### 7. 3. 1 キノリンの重縮合反応過程の検討

#### 7. 3. 1. 1 THF不溶分収率の変化

キノリン20gにZrCl<sub>4</sub> 1gを加え、上述の手順で300, 350, 400℃まで昇温して0-4hr時間（見掛け）反応した。

重縮合反応の指標となるTHF不溶分の収率はFig. 2の通りであった。

THF不溶分収率は、反応温度300℃では反応時間とともに増したが、350, 400℃では増加したのち減少した。

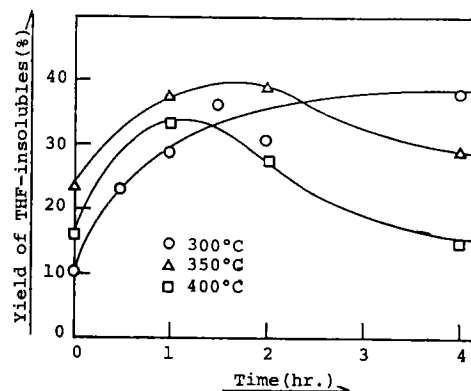


Fig. 2 Changes for yield of THF-insolubles in quinoline polymers with time and temperatures

このため、反応時間約1.5hrまでは反応温度350>400>300℃の順序で、反応時間1.5-2.5hrでは反応温度350>300>400℃の順序で、それ以上の反応時間では300>350>400℃の順序になった。

これは、重縮合反応をオープン型の反応容器で行っているために、反応温度が高くなるほど原料のキノリンが留出してしまふことや、増加後減少した結果は、一度生成した重縮合物が熱分解して留出してしまふことを意味している。重縮合物の熱分解特性を熱天秤で調べてみた結果、350-400℃に熱分解による急激な重量減量が観察された。

#### 7. 3. 1. 2 回収重縮合物中のTHF可溶分割合と分子量分布

回収重縮合物中には未反応キノリンをはじめとして、キノリンの重縮合過程における種々の段階の成分が含まれていると推測される。

Fig. 3に、回収キノリン重縮合物中のTHF可溶分割合の反応温度、反応時間による変化を示した。

反応温度、反応時間の増加とともにTHF可溶分割合は減少する傾向を示した。300, 350℃では60-50%が可溶分であるが、400℃ではほとんど可溶分が含まれない

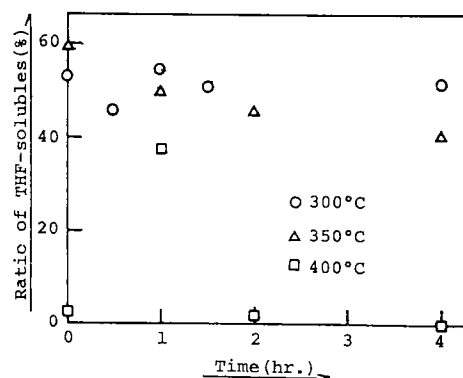


Fig. 3 Changes for ratio of THF-solubles in quinoline polymers with time and temperatures

ことが分かった。

このように変化するTHF可溶分について、分子量分布の変化を調べた。

Fig. 4に、昇温段階と反応温度300, 350℃の場合の反応時間によるキノリン重縮合物中THF可溶分の分子量分布曲線の変化を示した。

THF可溶分は(a), (b), (c), (d)の化合物群に分離され、これら四つの化合物群から構成されると見なされる。そして、いずれの反応温度においても、反応時間の経過とともに低分子量側の(a)が減少し、高分子量側(d)の化合物群が増加する傾向が認められた。

このように、キノリンはまず分子量分布幅の比較的狭い(分子量の類似した)低分子量化合物群へと重縮合し、反応の進行とともにある程度規則的な分子量単位の増加を伴って高分子量成分へ変化して、最終的にTHFに不溶な高分子物質へ転化して行くと考えられることができる。

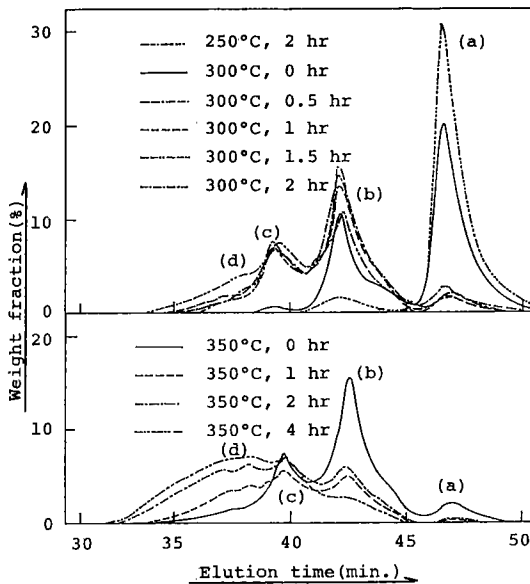


Fig. 4 Changes for GPC curves of THF-solubles in quinoline polymers with time and temperatures

### 7. 3. 1. 3 分取化合物群のMS分析結果

反応温度300℃、反応時間1hrで生成した重縮合物中に含まれるTHF可溶分を代表試料として、GPCを用いて(a), (b), (c), (d)化合物群を分取し、直接導入法によって構成成分のMS分析を試みた。

Table 1に、分取化合物群のMS分析結果を示した。

化合物群(a)の主成分のm/zは129で、未反応キノリンである。m/z=143はメチルキノリンであり、微量成分であった。試料中の不純物か、あるいは反応中アルキル化されたものと考えられる。

(b)化合物群のm/zは、256-284のキノリン二量体とその誘導体に相当する成分であることが分かった。主成分はm/z=256でキノリン二量体である。Table 1には記載してないが、m/z=254成分も微量検知され、これはペリ型に結合した二量体成分と推察された。m/z=260はキノリン二量体が水素化されたテトラヒドロ体成分であり、少量成分であった。ルイス酸触媒下で生成する六員環脂環部は五員環へ異性化することが確認されており<sup>12)</sup>、m/z=245のフラグメントイオンも検知されているので、m/z=260の成分には五員環をもつ誘導体成分も含まれていると考えられる。m/z=270, 284はキノリン二量体のC<sub>1</sub>あるいはC<sub>2</sub>のアルキル置換体と考えられ、微量成分であった。

化合物群(c)のm/zは381-411で、キノリン三量体成分とその誘導体である。主成分はm/z=383のキノリン三量体で、その他三量体が水素化された成分やアルキル化された成分が検知された。

化合物群(d)は、m/z=510-665でキノリン四量体あるいは五量体成分とその誘導体に相当することが分かった。主成分はm/z=510のキノリン四量体で、その他芳香環が水素化されたり、アルキル化された成分から構成されていた。また、GPCによる分子量分布測定結果によれば、この化合物群にはキノリンの六量体以上の成分も含まれているに相違ないが、高質量数側にこれらの成分に相当する母イオンは観測できなかった。これは、これらの成分がイオン化の際あるいは揮発時の加熱によって分解するためであろう。

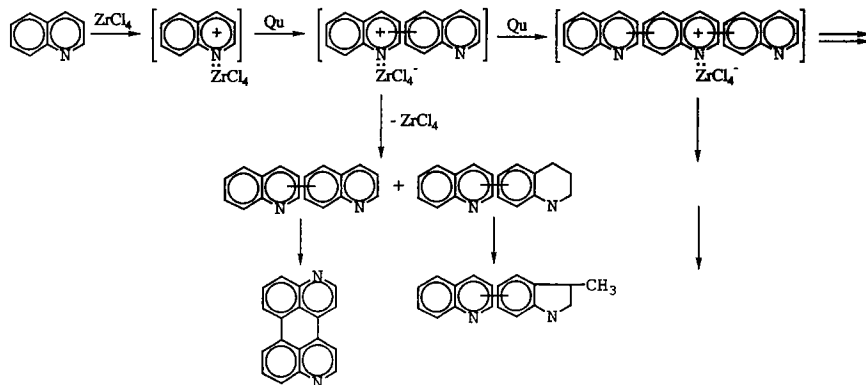
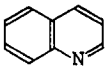
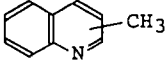
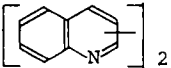
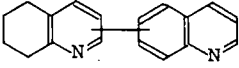
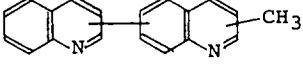
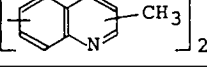
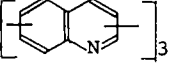
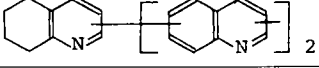
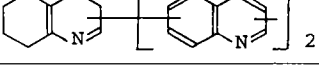
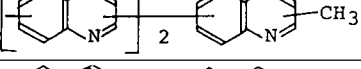
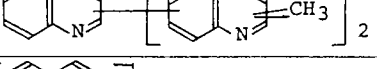
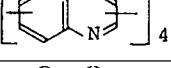
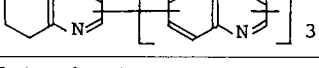
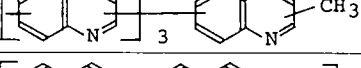
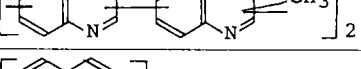
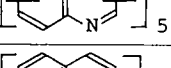
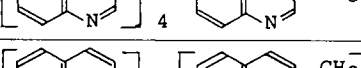
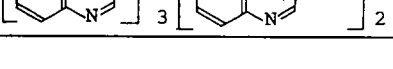


Fig. 5 Supposed polycondensation path of quinoline

Table 1 Results of MS analyses

Fraction	m/z	Example of Compounds Supposed
(a)	129	 Quinoline
	143	 Methylquinoline
(b)	256	 Quinoline Dimer
	260	 Tetrahydroquinolyl quinoline
	270	 Methylquinolyl quinoline
	284	 Methylquinoline Dimer
(c)	383	 Quinoline Trimer
	387	 Tetrahydroquinolyl [Quinoline Dimer]
	389	 Hexahydroquinolyl [Quinoline Dimer]
	397	 Methylquinolyl [Quinoline Dimer]
	411	 Quinolyl [Methylquinoline Dimer]
(d)	510	 Quinoline Tetramer
	514	 Tetrahydroquinolyl [Quinoline Trimer]
	524	 Methylquinolyl [Quinoline Trimer]
	538	 [Methylquinolyl quinoline] Dimer
	637	 Quinoline Pentamer
	651	 Methylquinolyl [Quinoline Tetramer]
	665	 Di [Methylquinolyl] [Quinoline Trimer]

このように、キノリン重縮合物中のTHF可溶分はキノリン分子が整数倍で重縮合した成分を主体とし、ペリ型結合成分も含み、分子間あるいは分子内の水素移動による水素化成分と、水素化により生成した脂環部の異性化や開裂に由来する五員環誘導体成分やアルキル置換キノリン重縮合成分から構成されていた。

このような重縮合成分の構成は、他の多環芳香族類の重縮合の場合とほぼ同じであった<sup>8, 13, 14</sup>。

#### 7. 3. 1. 4 重縮合反応過程

これまでの結果から、キノリンの重縮合反応過程を推察すると、Fig. 5のようになろう。

ZrCl<sub>4</sub>がルイス酸としての機能を示すことから、AlCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>などのルイス酸が水分子を配位してプレシユテッド酸として作用した多環芳香族の重縮合反応機構<sup>15,16)</sup>と同じ機構で進行するとも考えられるが、これらのルイス酸が直接芳香族類を活性化すること<sup>17,18)</sup>や、ZrCl<sub>4</sub>がキノリン分子の窒素を介して錯塩を形成することから<sup>19)</sup>、Fig. 5のような機構で反応が進行すると思われるのが妥当であろう。すなわち、三宅らも提案しているように<sup>8)</sup>、キノリン・ZrCl<sub>4</sub>錯体の2位あるいは4位を他のキノリン分子がまず攻撃して二量体化が付加的に起き、一部はさらにペリ型に重縮合するのであろう。そして、この時点で水素が一部分子間及び分子内を移動して芳香環の水素化反応を進行させる。また、脂環部が異性化して五員環誘導成分となる、あるいは開裂してアルキル源となってアルキル置換重縮合成分が生成すると考えられる。重縮合成分はさらにZrCl<sub>4</sub>と相互作用して活性化され、一部は水素の分子間あるいは分子内移動や脂環部の解裂反応を伴いつつ、キノリン分子と結合して重縮合度の高い高分子へ転化して行くと推察される。

7. 3. 2 重縮合物の高温熱処理と高温熱処理物の酸化反応性

7. 3. 2. 1 残留Zrの形態変化と母材炭素のグラファイト化性

キノリン10gに対してZrCl<sub>4</sub>を0.6-8.2gまで変化させ、反応温度400℃で2hr反応させて、Zr残留割合の異なる重縮合物を調製した。

キノリン重縮合物の収率、THF不溶分割合と元素分析値をTable 2に示した。重縮合物収率は60-74%、重縮合物中THF不溶分割合は60-77%、重縮合物中に残留するZrは6-20%、元素分析値の差分(N+O+Cl)は18-39%で、ZrCl<sub>4</sub>添加量を増すほどこれらの値は増加する傾向となった。ZrCl<sub>4</sub>添加量が少量でもキノリン

の重縮合反応が進行することや、ZrCl<sub>4</sub>添加量によって残留Zr量に変化することから、添加量によって残留Zr量を制御できることが分かった。

このような重縮合物を750-2,500℃の温度で高温熱処理してみた。

Table 3 に、高温熱処理物の元素分析値を示した。

750℃、1,000℃熱処理物では6.7-4.3%、3.3-2.2%の窒素を含有し、1,500℃熱処理物でも約1%の窒素を含んでいる。

1,500℃以下の熱処理では、炭素体骨格分子中に熱的に安定な形で窒素が残ることを確認した<sup>4-8)</sup>。

Fig. 6 に、Zr残留割合が少ない場合と多い場合の重縮合物の熱処理温度にともなうX-線回折図の変化を示した。

400℃で調製した重縮合物中には、すでにZrO<sub>2</sub>微結晶の存在が検知されるので、添加したZrCl<sub>4</sub>が置換用窒素ガス中の微量の水分や酸素と反応して酸化物として残留すると考えられる。

熱処理温度を増すとともに炭素のグラファイト構造とZrO<sub>2</sub>の微結晶構造が発達し、1,500℃の熱処理ではZr残留割合の高い重縮合物においてZrCの回折ピークより若干高角度側へシフトしたピークが観測された。これらのピークは帰属できていないが、元素分析結果とZrCの回折パターンの類似性からZrCの前駆体と推察している。さらに熱処理温度を上げると、急激な炭素のグラファイト構造の発達とともにZrO<sub>2</sub>結晶が消失してZrC結晶の発達が認められた。

ZrCl<sub>4</sub>はキノリン分子の窒素を介して錯体を形成するのでZrNの形成を予想していたが、窒素化物の存在は認められなかった。

1,500℃までの熱処理温度では炭素母材中にZrO<sub>2</sub>微結晶の分散したZrO<sub>2</sub>-C複合体が、2,000℃以上の熱処理温度では炭素(グラファイト)母材中にZrC微結晶の分散

Table 2 Yield and elemental analyses of quinoline polymers

Quinoline/ZrCl <sub>4</sub> (g/g)	Yield of Polymers (wt%)	Ratio of THF-insolubles in Polymers (wt%)	Elemental Composition (wt%)			
			H	C	Zr	N+O+Cl
10/0.6	59.4	60.0	4.19	71.64	5.60	18.57
10/2.2	67.2	70.1	3.99	62.13	10.49	23.39
10/3.7	81.8	76.7				
10/8.2	74.2	75.4	3.39	37.90	20.28	38.43

Table 3 Elemental analyses of carbonized products derived from quinoline polymers

Qu/ ZrCl <sub>4</sub>	Heat Treatment Temperature (°C)																								
	750					1000					1500					2000					2500				
	C	Zr	N	O	H	C	Zr	N	O	H	C	Zr	N	O	H	C	Zr	N	O	C	Zr				
10/0.6	76.85	8.15	6.70	6.90	1.40	80.42	11.85	3.32	4.17	0.42	82.22	12.88	0.96	3.84	0.10	88.70	11.20	0.10	-	88.92	11.08				
10/2.2	65.66	14.15	18.88*	1.31	71.78	16.42	11.34*	0.46	74.10	15.79	10.01*	0.10	77.64	17.74	4.62*		80.68	19.32							
10/8.2	53.15	20.03	4.26	21.10	1.46	62.90	21.05	2.17	13.36	0.52	62.49	24.75	1.39	11.29	0.10	74.60	23.20	0.29	1.91	70.89	29.11				

\* : (N+O)

(wt%)

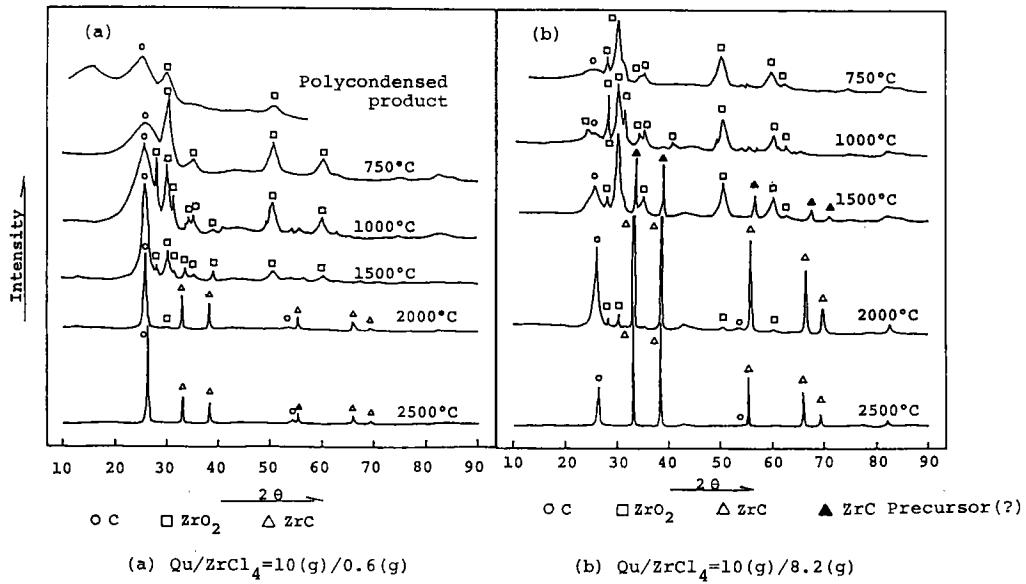


Fig. 6 Changes of X-ray diffraction of carbonized products with heat treatment temperatures

したZrC-C複合体が調製されることが分かった。

一方、母材炭素のグラファイト化性をみると、Fig. 7に示すように、グラファイト構造c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)は、熱処理温度の増加とともに1,000℃までは若干減少する傾向を示し、1,500℃以上では急激に増加した。脱窒素後の炭素骨格がどのように埋め合わされるかは不明であるが、キノリンを原料としてもグラファイト構造の発達した炭素を調製できることが明らかになった。しかし、重縮合促進剤の使用量(残留するZrO<sub>2</sub>量)によって重縮合体熱処理物のLcの発達が異なっており、促進剤使用量の少ない場合ほどグラファイト構造の発達する傾向が認められた。ZrO<sub>2</sub>にはグラファイト化を促進させる作用はないと報告されているので<sup>20)</sup>、この原因は重縮合時の炭素前駆体生成段階にあると推察される。すなわち、重縮合促進剤の使用量を増すほど重縮合反応が急激に進行するために重縮合段階で生成する炭素前駆体芳香族平面分子の配向が阻害され、高温熱処理した場合のグラファイト構造の発達に影響を与えたと推測される。

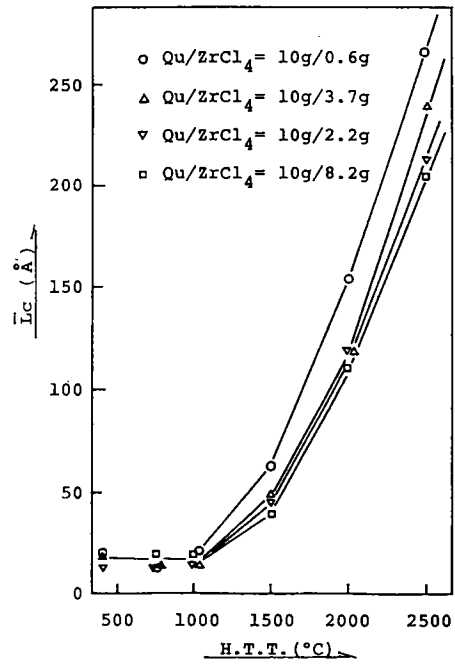


Fig. 7 Changes for Lc of carbonized products with heat treatment temperatures

### 7. 3. 2. 2 高温熱処理物の酸化反応性

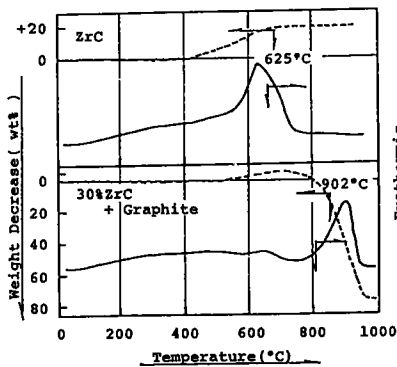
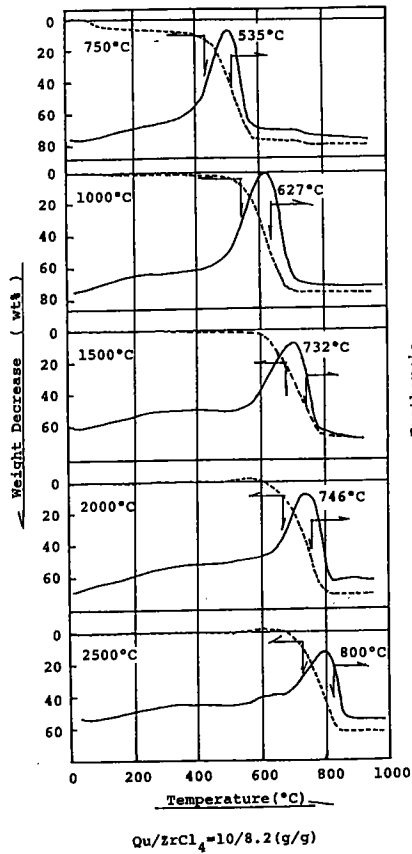
高温熱処理によって調製した粉末状炭素複合体の反応性として、空气中における酸化反応を検討した。

Fig. 8に、キノリン/ZrCl<sub>4</sub>=10/8.2(g/g)の条件下で調製したキノリン重縮合物の高温熱処理物、市販品特級ZrCおよび市販品グラファイト(スペクトル測定用)に30%ZrCを混合したもの(以下混合物という)の示差熱天秤酸化曲線を示した。

粉体状ZrCは約410℃から酸化による重量増加を示し、625℃に酸化発熱ピークを与えた。30%ZrC混合グラファイト粉体は520℃近辺から重量変化が始まり、625℃と902℃に酸化発熱ピークを与えた。625℃の発熱ピークは

ZrCの、902℃の発熱ピークはグラファイトの酸化発熱ピークで、混合物では混合成分が各々独自の酸化発熱ピークを示すことを確認した。

一方、2,500℃熱処理物の示差熱天秤酸化曲線は、625℃のZrCに帰属される酸化発熱ピークと約800℃の炭素に帰属される発熱ピークを示しており、これはグラファイト粉末とZrC粉末の混合物の示差熱天秤酸化曲線と同じ様相を示している。本研究のように調製したZrCと炭素の複合体の酸化反応性は、ZrCと炭素の物理的な混合体と概ね同じと考えられ、酸化反応性に対する複合化の



Measuring condition : Heating Rate 10°C/min, Atmosphere Air, Sample powder (5-8mg)

Fig. 8 TG and DTA oxidation curves of carbonized products

効果は殆どないと判断された。

Fig. 9には、重合促進剤使用量を変えて調製した高温熱処理物の最大酸化発熱ピーク温度 (Tmax) ならびに重量減量開始温度 (Tsg) と熱処理温度との関係を整理して示した。

ZrO<sub>2</sub>と炭素の複合体を形成している750°Cから1,500°Cまでの熱処理物では、熱処理温度を増すほど母材炭素の発熱ピークは高温側へシフトし、ZrCと炭素の複合体を

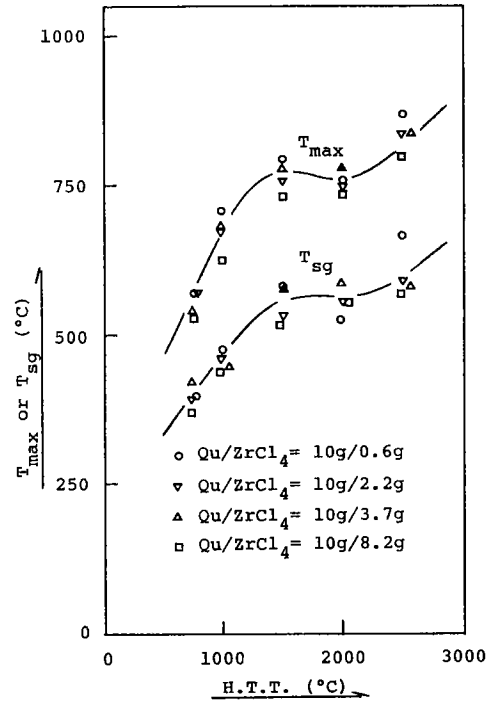


Fig. 9 Relation between Tmax or Tsg of TG/DTA oxidation curves of carbonized products and heat treatment temperatures

形成している2,000°C熱処理物では1,500°C熱処理物と同等あるいはより低温度側に母材炭素の発熱ピークを与え、2,500°C熱処理物では母材炭素の発熱ピークは高温側へ大きくシフトした。

最大発熱ピークの高温側へのシフトは、熱処理物母材炭素の酸化反応性の低下を意味している。

母材炭素の酸化反応性は、熱処理温度の増加によるグラファイト化構造の発達とともに低下すると予測され、熱処理温度2,000°Cを越えてからのTmax, Tsgの増加は、このことを反映しているのであろう。しかし、2,000°C熱処理物よりもグラファイト構造の発達していない1,500°C熱処理物のTmax, Tsgが同等あるいは高い値を示す理由は、1,500°C熱処理物がZrO<sub>2</sub>との複合体を形成しているためであろう。750°Cから1,500°Cまでの急激なTmax, Tsgの増加は熱処理温度の上昇による炭素構造の変化に主に起因するのであるが、この複合化の影響も考えられる。

#### 7. 4 結 言

ZrCl<sub>4</sub>を炭素化促進剤としてキノリンの重縮合反応を試み、重縮合反応経路を検討するとともに、Zrを残留させたキノリン重縮合物調製して高温熱処理を行い、残留するZrの形態変化と生成炭素のグラファイト化性ならびに生成粉末状炭素複合体の酸化反応性を検討した。

1) キノリンの重縮合反応は、キノリン分子がZrCl<sub>4</sub>との間で錯体を形成することによって活性化され、キノリ

ン分子を付加的に、整数倍で多量化して行く反応である。この付加的重縮合の際に、水素が分子間あるいは分子内で転移し、生成脂環部の異性化や一部開裂をも伴って、全体的には高分子化合物へ転化して行く反応と考えられた。

2) 添加した $ZrCl_4$ は重縮合反応段階で $ZrO_2$ として残留し、 $1500^\circ C$ までの熱処理では熱処理物中で結晶構造の発達した $ZrO_2$ に転化して $ZrO_2 \cdot$ 炭素複合体を形成し、 $2,000^\circ C$ 以上の熱処理では熱処理物中で $ZrC$ に転化して $ZrC \cdot$ 炭素複合体を与えた。

3) 熱処理物中の窒素含量は熱処理温度の増加とともに減少し、 $1500^\circ C$ 以上の熱処理温度ではクラファイト構造の急激に発達した炭素へ転化した。

4)  $2,000^\circ C$ 以上で生成する $ZrC \cdot$ 炭素複合体の酸化反応性は複合体構成成分の単純混合体と類似した挙動を示し、複合化の効果は殆どないものと判断された。母材炭素の酸化反応性は熱処理温度の上昇によるグラファイト構造の発達とともに低下した。

5)  $1,500^\circ C$ 以下で生成する $ZrO_2 \cdot$ 炭素複合体の母材炭素の酸化反応性は、 $1,500^\circ C$ 熱処理物以外は $2,000^\circ C$ 以上で生成する $ZrC \cdot$ 炭素複合体のそれよりも高いが、熱処理温度の上昇とともに低下した。 $ZrO_2$ との複合化の影響が示唆された。

## 文 献

- 1) Morita M., Hirose H., Takeda S. and Ouchi K., *Fuel*, **58**, 269 (1979).
- 2) 広沢邦男, 森田幹雄, *石油誌*, **30**, 36 (1987).
- 3) Isaacs L.G., *Carbon*, **8**, 1 (1970).
- 4) Otani S., Watanabe S., Ogino H., Iijima K., and Koitabashi T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3710 (1972).
- 5) Mochida I., Inoue S., Maeda K. and Takesita K., *Carbon*, **15**, 9 (1977).
- 6) Mochida I., Ando T., Maeda K. and Takeshita K., *Carbon*, **16**, 453 (1978).
- 7) 大谷朝男, *炭素*, **132**, 32 (1988).
- 8) 三宅幹夫, 島谷智彦, 野村正勝, *燃焼誌*, **68**, 461 (1989).
- 9) 森田幹雄, 広沢邦男, 特許1778717号
- 10) Morita M., Hirose H., Sato T. and Ouchi K., *J. Japan Petrol. Inst.*, **23**, 59 (1980).
- 11) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, *炭素繊維*, (近代編集社), p701 (1983).
- 12) 森田幹雄, 広沢邦男, *日化誌*, **1976**, 1259.
- 13) Lewis I.C., *Carbon*, **18**, 191 (1980).
- 14) Mochida I., Shimizu K., Korai Y., Sakai Y., Fujiyama S., Toshima H. and Hono T., *Carbon*, **30**, 55 (1992).
- 15) Salim S.S. and Bell A.T., *Fuel*, **63**, 469 (1984).
- 16) Mochida I., Nakamura E., Maeda K. and Takeshita K., *Carbon*, **14**, 123 (1976).
- 17) Perkampus H.H. and Kranz T., *Z.Phys. Chem., N.F.*, **34**, 213 (1962).
- 18) Morita M., Hirose H. and Sato T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 1256 (1977).
- 19) キノリンに $ZrCl_4$ を加えると発熱して、固形物を形成する。この固形物のIRスペクトルは $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ にZr-Nの結合形成 (Agarwal R.K., Tyagi B. S., Srivastava M. and Arivastava A.K., *Thermochimica Acta.*, **61**, 241 (1983)) に基づく新たな強い吸収帯が発現することを確認している。
- 20) 石川忠夫, 釣 三郎, 水谷保男, 吉沢四郎, *炭素*, No.42, **7** (1966).



## 8 ゲルマニウム・炭素複合体の潤滑性\*1

高橋 富樹, 広沢 邦男, 梅田 一徳\*2, 森田 幹雄

### 8.1 緒言

芳香族類の液相炭素化段階において、IV族ハロゲン化合物を炭素化促進剤として使用すると同時に生成重縮合物中に積極的に残留させ、次段の高温熱処理によってIV族化合物を分散させた炭素複合体を調製する方法と生成炭素複合体の性状について検討している<sup>1-3)</sup>。

この検討過程で、特にGeハロゲン化合物を用いた場合の炭化物が、簡単に擦り潰すことができるような軟質性であることを観察した。すなわち、固体潤滑剤としての利用の可能性が考えられた。層状構造を持つグラファイトは固体潤滑剤としての機能をもつが<sup>4)</sup>、層構造のあまり発達していない炭素体においても複合化によってその潤滑性を向上できる可能性がある。

本研究では、純炭素の調製が可能なアントラセンを原料とし、GeI<sub>4</sub>を炭素化促進剤として調製したGe・炭素複合体の潤滑性を検討した<sup>3)</sup>。

### 8.2 実験

#### 8.2.1 試薬

使用した試薬の純度は下記のとおりである。

アントラセン(AN)	キシダ化学	特級品
四ヨウ化ゲルマニウム(GeI <sub>4</sub> )	キシダ化学	98%

#### 8.2.2 重縮合反応装置と反応方法

重縮合反応には第7章と同じガラス反応器を使用した。

反応器に所定量の原料アントラセンと炭素化促進剤GeI<sub>4</sub>を入れて、20ml/minの窒素ガスをバブリングさせながら、4℃/minの昇温速度でまず250℃まで昇温して1時間加熱し、その後さらに4℃/minの昇温速度で400℃まで昇温して1時間反応させた。反応後徐冷しながら過剰の窒素ガスを流して未反応物を流出させ、反応器中の残留物を重縮合物として回収して、炭化原料とした。

#### 8.2.3 高温熱処理装置と熱処理法

重縮合物の高温熱処理装置と熱処理方法は第7章<sup>3)</sup>と同じである。ただし、2500℃、3000℃での熱処理時間は30分とした。

#### 8.2.4 熱処理物の性状分析法

熱処理温度による母材炭素のグラファイト構造の発達と残留したGeの形態変化をX-線回折により、さらにGe残留量を蛍光X-線分析法により定量した。

一方、高温熱処理物質の潤滑性はJIS-K7218Aに準拠してオリエンテック社製EFM-3型摩擦摩耗試験機を使用して摩擦係数の測定によって評価した。すなわち、S45C製の、内径14mm、外径18mmの円筒状試験片と外径25mmの円板試験片上に、鹿皮上に分散させて置いた粉末状試料(熱処理物)を擦りつけて塗布し、210mm/secの周速で回転させながら、5分毎に5Kgfの荷重を加えた場合の抗力を膜破壊が起きるまで測定して、荷重と抗力の関係から摩擦係数を算出した。測定雰囲気は室温、大気湿度約50%であった。

### 8.3 実験結果と考察

#### 8.3.1 残留GeI<sub>4</sub>の形態変化と母材炭素のグラファイト化性

Fig. 1に、AN重縮合物炭化物のX-線回折図の熱処理温度による変化を一例として示した。

回折図中○印は元素状Geの、△印はGeO<sub>2</sub>の回折ピークであるが、400℃重縮合物中にはGeとともにGeO<sub>2</sub>が残留していることが確認された。熱処理温度750℃以上ではGeO<sub>2</sub>ピークは消失し、Geのピークは一層明確に観測されたが、2000℃以上ではGeのピークは検出できなくなった。一方、母材炭素に相当する回折ピークは熱処理温度の上昇とともにシャープになり、グラファイト構造の発達した炭素に転化することが分かった。すなわち、添加したGeI<sub>4</sub>の一部は縮重合反応段階で窒素ガス中の酸素あるいは水蒸気と反応してGeO<sub>2</sub>となり、他部GeI<sub>4</sub>は分解してあるいは生成したGeO<sub>2</sub>が還元されてGeとして重縮合物中に残留し、1500℃までの熱処理温度ではGeと炭素の複合体を形成する。しかし、1500℃以上ではGeが揮発してしまうため、炭化物中にはほとんどGeは残留せず炭素単身体となってしまうことが分かった。

#### 8.3.2 Ge・炭素複合体の潤滑性

AN量に対して炭素化促進剤GeI<sub>4</sub>量を変えてAN重縮合物を調製し、生成重縮合物の高温熱処理によって残留Ge量とグラファイト構造の異なる炭素複合体を得た。そして、これら複合体の潤滑性を測定した。

\*1: 日エネ誌, 73, p1013-1015 (1994) より転載 (日本エネルギー学会より転載許可)

\*2: 機械技術研究所

炭素複合体のGe残留量, Lc (グラファイト構造の発達程度), 摩擦係数の測定結果を市販品グラファイト (固体潤滑材, スペクトル用) の測定値とともにTable 1 に示した。

同じ熱処理温度で比較すると, 炭素化促進剤として使用したGeI<sub>4</sub>量によって母材炭素のグラファイト化性が異なることが分かる。しかし, 熱処理温度が高くグラファイト構造の発達とともに, 耐荷重性が増し, 摩擦係数は

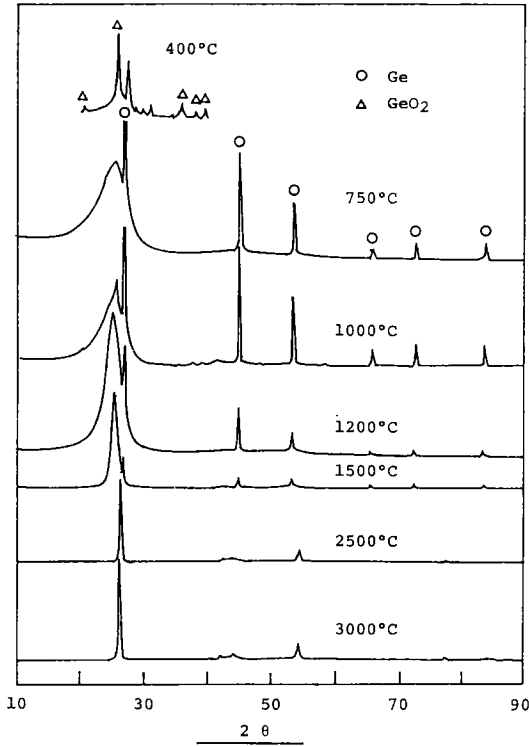


Fig.1 Changes for X-ray diffraction of Anthracene polycondensed product with Heat treatment temperatures

小さな値を示した。調製された炭素複合体は潤滑性の富んだものであることが確認された。

また, 1200°Cあるいは1500°Cでの熱処理物でもグラファイトと同等の摩擦係数や耐荷重性を示すものもあり, 3000°Cといった超高温度での熱処理過程を経ることなく潤滑性に富んだ炭素体を得ることができていることが分かった。

また, 残留Ge量の潤滑性に対する効果を1500°C熱処理炭素複合体で比較してみると, 残留Ge量はEx.No37 < Ex.No68 < Ex.No53であるのに対して, 摩擦係数もこの順序で小さく, 残留Ge量の増加とともに潤滑性に富む傾向となった。ただし, Lcの値も残留Ge量の増加とともに増しているので, 母材炭素の層状構造の発達が潤滑性へ寄与しているとも考えられる。しかし, ZrCl<sub>4</sub>を炭素化促進剤として誘導されたZrO<sub>2</sub>/CやZrC/C複合体<sup>3)</sup>は, グラファイトのような潤滑性を示さないので, Geとの複合化の寄与が大きいと推察している。

#### 8. 4 結 言

GeI<sub>4</sub>を炭素化促進剤としたアントラセン重縮合体を高温熱処理してGe・炭素複合体を調製し, 潤滑性を検討した。1500°CまではGe・炭素複合体を形成するが, それ以上の温度ではGeが揮発性であるために炭素単身体となる。

熱処理温度の上昇による母材炭素の層構造の発達とともに炭素体の潤滑性は増した。しかし, 1200~1500°Cで調製されたGe・炭素複合体は層構造があまり発達していないにも拘らずグラファイトに匹敵する潤滑性を持つことが確認され, Geとの複合化の効果が考えられた。

#### 文 献

- 1) Morita M., Hirosawa H., Takeda S. and Ouchi K., *Fuel*, **58**, 269 (1979).

Table 1 Changes for Friction factor of Ge/C composites with Heat treatment temperatures and Ge content

Ex. No	Sample/MX <sub>4</sub> (g/g)	H. T. T (°C)	Ge Cont (%)	Lc (Å)	μ (Friction factor)				
					Load Pressure (kgf)				
					5	10	15	20	25
37	An/GeI <sub>4</sub> 30/13	700	0.7	21.6	0.312				
		1500	0.6	66.0	0.200	0.190			
		2500	Tr	985	0.160	0.130	0.130	0.150	0.136
		3000		>1000	0.150	0.138		0.127	
53	An/GeI <sub>4</sub> 11/16	1200	6.4	39.7	0.160	0.148	0.153		
		1500	5.6	128	0.170	0.120	0.120	0.140	
		2500	Tr	>1000	0.200	0.125	0.146		
		3000		>1000	0.200	0.162			
68	An/GeI <sub>4</sub> 20/50	1500	4.2	111	0.170	0.160			
		2500	Tr	582	0.208	0.145	0.153	0.180	0.264
		3000	894	0.180	0.130	0.120	0.133	0.192	
				>1000	0.120	0.130	0.140		
Graphite (spectrum)				>1000	0.120	0.130	0.140		
Graphite (Lubricant)				>1000	0.222	0.140	0.126	0.150	

An : Anthracene

- 2) 広沢邦男, 森田幹雄, *石油誌*, **30**, 36 (1987).
- 3) 高橋富樹, 広沢邦男, 日野雅夫, 森田幹雄, 蒲生真一, 武田新一, 竹野 昇, *日エネ誌*, **73**, 831 (1994).
- 4) 松永正久 監修 「固体潤滑ハンドブック」, (幸書房), p68, (1978).

## 9 ゲルマニウム・炭素複合体の潤滑温度依存性と耐酸化性

高橋 富樹, 広沢 邦男, 森田 幹雄

### 9.1 緒言

第8章<sup>1)</sup>において, アントラセンを出発物質として調製したGe・炭素複合体が, グラファイトに匹敵する潤滑性を示すことを述べた。すなわち, Geとの複合化によって母材炭素の特性向上が期待される。

本研究では, コールタールピッチ(電極製造用)を原料として第8章<sup>1)</sup>と同じ方法で調製したGe・炭素複合体と, アントラセンを原料として第8章<sup>1)</sup>で調製したGe・炭素複合体の潤滑性を, コールタールピッチから調製した炭素単身体炭化物の場合と比較するとともに,  $-70\sim 100^{\circ}\text{C}$ 温度領域における潤滑性の温度依存性を測定し, 複合化の効果を比較検討した。また, 空気中におけるGe・炭素複合体のTG/DTAを測定したところ, 複合的な酸化発熱ピークを示し耐酸化性の改善が図られることが知られたことから, 熱処理温度の異なるGe・炭素複合体の耐酸化性も検討してみた。さらに, ゲルマニウムとの複合化により潤滑性ならびに耐酸化性が改善される理由を考察した。

### 9.2 実験

#### 9.2.1 試料

アントラセンを原料として調製されたGe・炭素複合体は, 第8章<sup>1)</sup>記載のEx.No68のAn重縮合体を温度を変えて熱処理した試料である。

コールタールピッチを原料としたGe・炭素複合体ならびに炭素単身体の調製には, 下記の試薬を使用した。

コールタールピッチ: 電極製造用(軟化点 $98^{\circ}\text{C}$ )

四ヨウ化ゲルマニウム( $\text{GeI}_4$ ): (株)高純度化学  
研究所 99.9%

#### 9.2.2 重縮合反応装置と反応方法

重縮合反応装置ならびに反応方法は第8章<sup>1)</sup>と同じである。

#### 9.2.3 高温熱処理装置と熱処理法

重縮合物ならびに炭素単身体調製のための高温熱処理装置と熱処理方法は第8章<sup>1)</sup>と同じである。

#### 9.2.4 熱処理物の性状分析法

第8章<sup>1)</sup>と同じく, 母材炭素のグラファイト構造の発達はX-線回折法により, Ge残留量を蛍光X-線分析装置

あるいはESCAを用いて測定した。

一方, 高温熱処理体の潤滑性は第8章<sup>1)</sup>と同じくオリエンテック社製EFM-3型摩擦摩耗試験機を使用し, これに熱風あるいは液体窒素吹き込みによる加熱冷却炉を取り付けて,  $3.183\text{Kgf}/\text{cm}^2$ の荷重下, 室温から試験片膜破壊時までの加熱昇温時(加熱速度平均 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), あるいは冷却降温時(降温速度平均 $6.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )の摩擦係数の変化を測定することにより比較した。なお, 測定温度は試験片の実測温度で制御した。

#### 9.2.5 熱処理物の耐酸化性の評価法

第6章<sup>2)</sup>に示したように, 理学電器(株)製示差熱天秤を使用して, 試料重量 $5\sim 7\text{mg}$ を空气中,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温して行く過程での重量減量開始温度( $T_s$ ), 発熱ピーク温度( $T_{\text{max}}$ ,  $T_n$ ), 重量減量終了温度( $T_e$ )を測定し, これら特性温度の高低により耐酸化性を比較検討した。

### 9.3 実験結果と考察

#### 9.3.1 Ge・炭素複合体の潤滑性と温度依存性

コールタールピッチの高温炭化による炭素単身体, コールタールピッチならびにアントラセンを出発原料として調製したGe・炭素複合体の室温(実際には摩擦熱により約 $40^{\circ}\text{C}$ まで上昇)における潤滑性を, まず比較検討した。

Table 1に示すように, 炭素単身体の摩擦係数はグラファイト構造(Lc)の発達が大きいにも拘らず $\mu$ 値が $0.21\sim 0.34$ である。これに対して, コールタールピッチならびにアントラセンから誘導された $1000\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 熱処理体ではLcが $38\sim 80\text{\AA}$ 程度でグラファイト構造が発達していないにもかかわらず $\mu$ 値は $0.11\sim 0.21$ と小さく, 試験片膜の耐荷重持続性も改善され, グラファイトのそれに匹敵する性能を持つことが, 第8章<sup>1)</sup>実験と同じく確認された。炭素単身体と複合体の摩擦係数の差は, 明らかにGeとの複合化の効果を意味している。

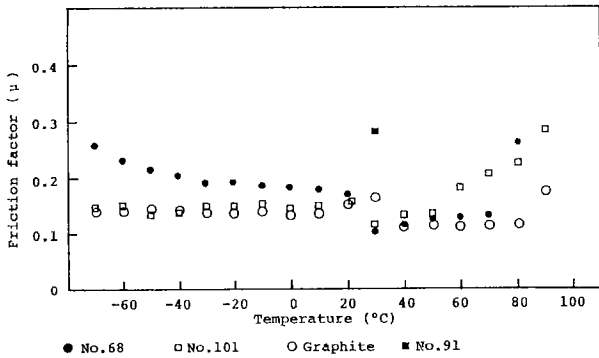
さらに,  $1450^{\circ}\text{C}$ で調製した炭素単身体, Ge・炭素複合体, ならびに比較としてグラファイトの $-70\sim 100^{\circ}\text{C}$ 温度領域における摩擦係数の変化を測定し, 複合化の潤滑温度特性に与える影響を検討した。

結果をFig. 1に示す。

グラファイトでは室温から昇温して行くと,  $\mu$ は $0.161$

**Table 1 Friction factor of carbonized products from pitch and polymers of pitch and anthracene**

Ex.No	Sample	H.T.T. (°C)	Lc (A)	Ge-content (wt%)	$\mu$ (Friction Factor)								
					Load Pressure (Kef)								
					1.313	3.813	6.313	8.813	11.313	13.813	16.313	18.813	
91	Pitch	750	38.2	0	could not be measured								
		1000	46.7	0	0.334	0.294	0.334						
		1200	70.0	0	0.335	0.213	0.226	0.216					
		1450	126	0	0.334	0.277	0.313						
101	Polymer at Pitch/GeL <sub>1</sub> (20g/15g)	750	36.0	trace	could not be measured								
		1000	38.7	trace	0.134	0.161	0.179	0.215	0.272				
		1200	49.9	trace	0.167	0.115	0.136	0.159	0.155				
		1450	79.1	trace	0.117	0.115	0.128	0.128	0.118	0.142		0.183	0.200
68	Polymer at Anth/GeL <sub>1</sub>	1000	38.7	10.6	0.100	0.155	0.142	0.142	0.128	0.190	0.313		
		1200	50.5	9.0	0.201	0.086	0.097	0.119	0.118	0.156	0.177	0.203	
		1450	107	11.4	0.033	0.081	0.111	0.121	0.269				
	Graphite (Spectra)		>1000		0.162	0.150	0.118	0.095	0.097	0.143	0.153		



**Fig 1 Change for friction factor of Ge/C composites with temperatures of sample**

から0.114に減少したのち約100°Cで0.299に増え膜破壊を起こした。一方、室温から-70°Cまでの降温時の摩擦係数の変化をみると、グラファイトでは $\mu$ 値約0.1で温度による変化は観察されなかった。この温度領域におけるグラファイトの潤滑性の温度変化は殆どないといえる。

炭素単身体 (No.91 1450°C) では、試験片膜の破壊が早期に起きてしまい、本試料の潤滑性の温度変化の測定は困難であった。

ピッチから誘導したGe・炭素複合体 (No.101 1450°C) では室温から60°Cまで $\mu$ は0.115から0.184と増し、70~90°Cでは $\mu$ は0.204~0.288とさらに増し膜破壊を起こした。グラファイトと比べるとこの温度領域における $\mu$ 値はほぼ同じあるいは高めに推移した。かつ試料片の膜破壊は低い温度で起きる傾向が認められた。一方、低温度域における $\mu$ 値はグラファイトのそれと同じ値にあることが認められた。

アントラセンからのGe・炭素複合体 (No.68 1450°C) では、30~70°C温度領域の $\mu$ 値は0.092~0.127で、80~

90°Cでは0.247~0.288であった。この温度領域ではグラファイトのそれとほぼ同じであった。20~70°Cの温度領域では、 $\mu$ 値は0.173~0.259まで変化し温度の低下とともに摩擦係数は増加する傾向がみられた。かつグラファイトやピッチからの複合体の $\mu$ 値より高い値を示した。しかし、20°Cでの $\mu$ 値が0.173で既に大きな値を示しているため、複合化の効果というよりも試料片の調製による影響と考えられる。

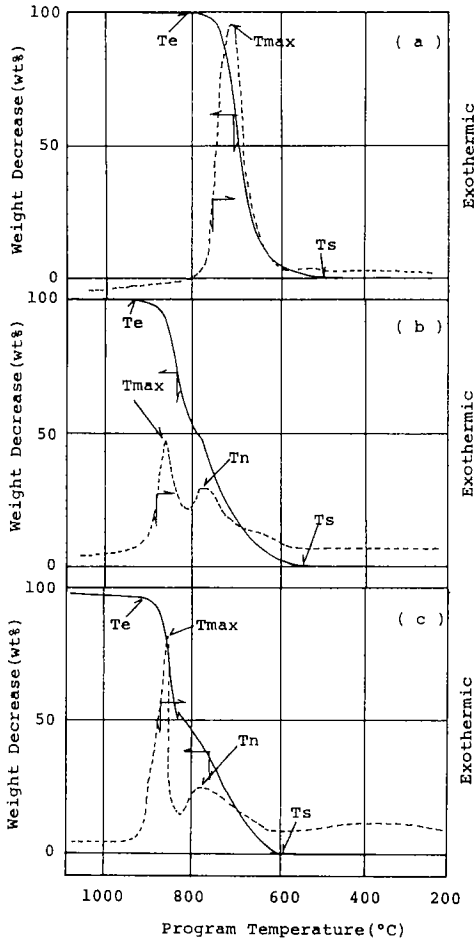
以上、ピッチやアントラセンから誘導されたGe・炭素複合体とグラファイトの $\mu$ 値の測定結果の比較から、この温度領域においてはGe複合化による潤滑性に与える温度の影響はないと判断される。

**9. 3. 2 Ge・炭素複合体の耐酸化性**

1000°Cで熱処理した粉末状炭素単身体、粉末状Ge・炭素複合体のTG/DTA曲線を一例としてFig. 2に示す。

炭素単身体では単一の酸化発熱ピークのみを示すに過ぎないが、ピッチならびにアントラセンから誘導されたGe・炭素複合体はいずれも複合的な酸化発熱ピークを示し、明らかに酸化反応の異なる二つあるいは三つの成分から構成されているようなTG/DTA曲線を与えた。このような複合ピークは750~1500°Cの熱処理体で観察され、熱処理温度の上昇とともにより高温側で酸化される成分の増す傾向が知られた。さらに熱処理温度の高い温度で調製された複合体ではGeが揮発して炭素単身体に変化してしまうため発熱ピークは単一になった。すなわち、Geと複合体を形成する結果、酸化発熱ピークは複合形を示すことが明らかである。

熱処理温度の異なる炭素単身体、Ge・炭素複合体のTG/DTA曲線の特異温度Ts, Tmax, Tn, Teと熱処理温度との関係を整理すると、Fig. 3のようになる。



( a ) Carbonized product of Pitch at 1000°C  
 ( b ) Ge/C-composite from Pitch produced at 1000°C  
 ( c ) Ge/C-composite from Anthracene produced at 1000°C

Fig 2 Typical TG/DTA curves of carbonized product of pitch and Ge/C composites prepared from pitch and anthracene

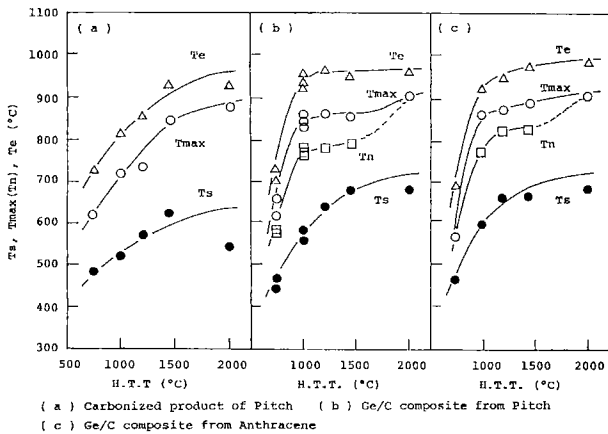


Fig 3 Relation between  $T_s$ ,  $T_{max}(T_n)$  and  $T_e$ , and heat treatment temperatures of carbonized products of pitch and Ge/C composites prepared from pitch and anthracene

熱処理温度750~1500°Cの範囲では熱処理温度の上昇とともにこれらの特性温度は高くなり、炭素単身体と比較するとGe・炭素複合体の特性温度はいずれも高温側にある。特に、1000°Cならびに1200°C熱処理体の特性温度の高温側への移動が大きく、炭素単身体よりも耐酸化性に富む性質に変化したことが確認される。つまり、Geとの複合化によって耐酸化性が改善されることが分かった。

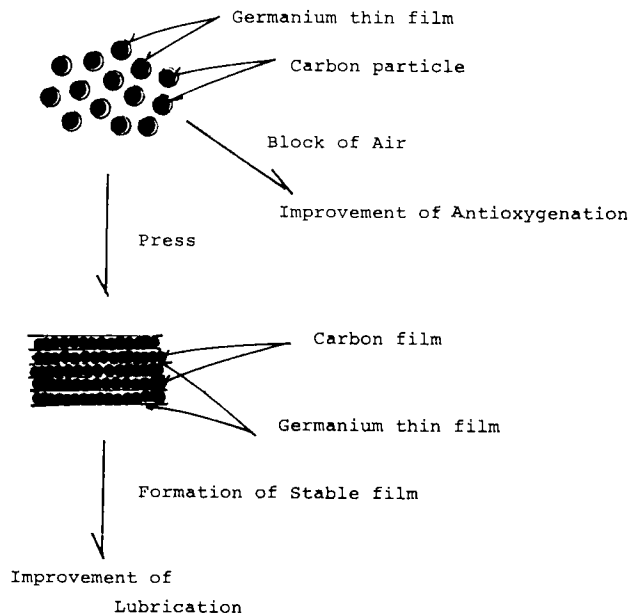
### 9.3.3 特性由来

本研究のような方法で調製されるGe・炭素複合体、特に1000~1500°C熱処理体はグラファイト構造が発達していないにも拘らずグラファイトに匹敵する潤滑性を示し、耐酸化性が改善された性質を持つ。

これらの特性発現由来を検討した。

複合化剤であるGe自体は潤滑性を示さないので、潤滑性の由来は炭素である。しかし、Ge含量が極めて少量でも特性発現がみられる。炭素が潤滑性の基本物質との観点からグラファイト構造とGeとの層間化合物の形成を予測したが、X線回折測定では直接これを確認できなかった。また、上述のようにTG/DTA測定によると複合的な酸化発熱ピークを示した。すなわち、Ge・炭素複合体は酸化反応性の異なる成分から成るごとく観察される。熱処理温度を上昇させてGeが揮発したGe・炭素複合体は炭素単身体とほぼ同じ酸化反応性を示すようになる。

これらのことから特性由来を考えてみると、図のように模式的な表現ができよう。まず750~1500°Cの熱処理過程で母材炭素微粒子表面がGe薄膜で覆われたものに変化する。このため、空気と炭素との物理的接触が断たれるために耐酸化性が増すことになる。しかし、段階的な酸化反応性を示す理由は明らかでない。



潤滑性が改善される理由はGe薄膜で覆われた炭素微粒子が圧縮されるとGe被膜同志が固着してある程度安定なGe層と炭素層からなる潤滑層・膜を形成することになるであろう。この膜が安定化することにより炭素層の潤滑性が改善されると推察される。

#### 9. 4 結 言

1) 炭素単身体とGe・炭素複合体の摩擦係数の測定から、Ge・炭素複合体の潤滑性はGeとの複合化の結果であることを確認した。

2)  $-70\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度領域におけるGe・炭素複合体の潤滑温度依存性はなく、潤滑温度に対するGeの複合化の効果はないことが分かった。

3) 粉末状Ge・炭素複合体は複合的な酸化発熱ピークを示し、耐酸化性の改善されたものであることが分かった。これは、Geとの複合化の結果と考えられた。

4) 潤滑性や耐酸化性の向上は、炭素微粒子表面にGe薄膜が形成される結果と推定された。

#### 文 献

- 1) 高橋富樹, 広沢邦男, 梅田一徳, 森田幹雄, *Hエネ誌*, **73**, 831 (1994)
- 2) 広沢邦男, 森田幹雄, *燃協誌*, **70**, 343 (1991)

# 10 ゲルマニウム・炭素複合体中の残留ゲルマニウム含量制御法の検討

高橋 富樹, 西村 興男, 森田 幹雄

## 10.1 緒言

第8, 9章で述べたように, Ge・炭素複合体は潤滑性並びに耐酸化性に富むと言う特性を持った複合体である。当然, 複合体のGe含量はこれらの特性に影響を及ぼすことが予測できる。複合体のGe含量を任意に調製できる方法の確立が望まれる。

触媒として使用したGeI<sub>4</sub>は, そのままの形であるいは一部酸化物に変化して重縮合体中に均一に分散して残留する。GeI<sub>4</sub>は440℃で沸騰して一部元素状Geに熱分解する, GeOは710℃以上で昇華する, GeO<sub>2</sub>は融点約1100℃で炭素共存中GeOを経てGeまで還元されるが, GeOに還元された段階で揮発する, Geそのものは沸点2830℃である, などの性質がある。これらの性質を利用あるいは考慮して, Ge・炭素複合体中の残留Ge量を制御する必要がある。

本研究では, 重縮合段階の反応条件を変えて残留Geを制御する方法, 後段の熱処理段階で残留Geを制御する方法, の二方面から残留量制御の可能性を検討した。

## 10.2 実験

### 10.2.1 試薬

使用した試薬類の種類と純度は, 第8章で述べた。

### 10.2.2 重縮合反応装置

重縮合反応装置は, 第8章と同じである。

### 10.2.3 高温熱処理装置と熱処理法

重縮合物の高温熱処理装置は, 第8章と同じである。

### 10.2.4 残留Ge量の評価法

Ge・炭素複合体の潤滑特性や耐酸化性が特徴的に現れる熱処理温度は, 第8, 9章結果から明らかなように1200℃である。この熱処理物中に残留するGe量を制御判断の基準とし, ESCAを用いて定量した。

## 10.3 実験結果と考察

### 10.3.1 重縮合条件による残留Ge量の制御

重縮合段階における触媒使用量, 重縮合反応器への送気ガス流量, 使用ガスの種類などを変え, あるいは添加剤を使用して, 1200℃熱処理Ge・炭素複合体中に残留

するGe量の変化を測定した。

結果をTable 1に示す。

使用GeI<sub>4</sub>量を増した場合(FC-37, FC-53, FC-68), 残留Ge量は明らかに増加しており有効であることが分かった。反応器からのGeI<sub>4</sub>の流出を抑えるために送気ガス量を減少させると(FC-94, FC-95), 若干の効果が認められた。

GeI<sub>4</sub>を水素で還元してGeとして, あるいは湿分を吹き込んでGe酸化物に変化させて残留量を制御することを検討した(FC-96, FC-97, FC-100)。顕著な効果はないことが分かった。

キノリンなどの複素環化合物はGeI<sub>4</sub>と錯体を形成するので, キノリンやキサントンを添加してGe残留量を制御することを検討した(FC-88, FC-89)。キサントンを添加した場合, キサントンの酸素原子とGeI<sub>4</sub>が反応してGeO<sub>2</sub>として残留するため, Ge残留量を増すことができることが知られた。

水を直接添加したり(FC-93), 重縮合反応温度や時間を変えた場合には(FC-92, FC-100), 後段の熱処理段階のN<sub>2</sub>ガス流速を変えたことによる影響もあってGe残留量を増すことはできなかった。

以上, 重縮合段階での使用GeI<sub>4</sub>量を増し, 積極的にGeI<sub>4</sub>を酸化物として重縮合体中に残留させることにより残留Ge量を制御できるが, 初期設定通りの量を制御残留させることは容易ではない。さらに多くのノウハウの蓄積が必要である。

### 10.3.2 熱処理条件による残留Ge量の制御

前節の検討段階で高温熱処理時の管状炉中のN<sub>2</sub>ガス流速の影響が無視できないことが知られた。

Table 1に示したFC-53ならびにFC-111の重縮合体を試料として, 管状炉中のN<sub>2</sub>ガス流速を20~300ml/minまで変化させて, 1200℃で生成するGe・炭素複合体中に残留するGe量を測定した。

結果をTable 2に示した。

N<sub>2</sub>ガス流速の増加とともにFC-53の残留Ge量は, 26.6wt%から28.4wt%に増えた後27.1wt%に低下した。FC-111の場合にも0.5wt%から1.1wt%に増えた後0.6wt%に減少した。残留Ge量が多い場合には流速による変化量は大きくないが, 残留量が少ない場合にはその変化



**Table 1 Results for control for Ge content in carbonized products at 1200°C by changing polycondensation condition**

Ex.No	Polycondensation			Carbonization	
	Sample/GeI <sub>4</sub> g/g	Temperature/Time (°C)/(hr)	Gas Flow ml/min	Ge content in Carboni zed product at 1200°C	Gas Flow ml/min
FC-37	An 30/13.1	250(1)-400(1)	N <sub>2</sub> 20	0.6 wt% (1500°C)	N <sub>2</sub> 200
FC-53	An 10.3/21.2	250(1)-400(1)	N <sub>2</sub> 20	6.4 wt%	N <sub>2</sub> 200
FC-68	An 20/50.0	200(2)-450(1)	N <sub>2</sub> 20	9.9 wt%, 2.8 wt% (GeO <sub>2</sub> )	N <sub>2</sub> 200
FC-94	An 10/3.4	250(1)-400(1)	N <sub>2</sub> 3	0.1 wt%	N <sub>2</sub> 200
FC-95	An 10/7.2	250(1)-400(1)	N <sub>2</sub> 3	Very small amount	N <sub>2</sub> 200
FC-96	An 10.7/3.8	250(1)-400(1)	H <sub>2</sub> 3 through H <sub>2</sub> O	0.04 wt%	N <sub>2</sub> 200
FC-97	An 10.1/3.5	250(1)-400(1)	Air 4 through H <sub>2</sub> O	0.02 wt%	N <sub>2</sub> 200
FC-100	An 10.3/3.6	150(1)-400(1)	N <sub>2</sub> 3 through H <sub>2</sub> O	0.035 wt%	N <sub>2</sub> 200
FC-88	An 5/3.3 Qu 5.5/	250(1)-400(1)	N <sub>2</sub> 10	Trace	N <sub>2</sub> 200
FC-89	An 7.1/3.4 Xa 2.9/	250(1)-400(1)	N <sub>2</sub> 10	0.06 wt%	N <sub>2</sub> 200
FC-93	An 10/3.5 H <sub>2</sub> O 0.5	250(1)-400(1)	N <sub>2</sub> 3	Trace	N <sub>2</sub> 10
FC-92	An 10g/3.3	250(1)-400(1) -450(0.5)-500(0.5)	N <sub>2</sub> 3	Trace	N <sub>2</sub> 10
FC-100	An 10.3/3.6	150(1)-400(1)	N <sub>2</sub> 3 through H <sub>2</sub> O	Trace	N <sub>2</sub> 10
FC-111	An 20/24	250(1)-400(1)	N <sub>2</sub> 20	0.47	N <sub>2</sub> 20

An: Anthracene Qu: Quinoline Xa: Xanthene

**Table 2 Results for control for Ge content in carbonized products at 1200°C by changing gas flow in furnace**

Ex.No	Gas Flow	Ge content in Carboni zed product at 1200°C
FC-53	N <sub>2</sub> 20ml/min	26.6 wt%
	N <sub>2</sub> 150ml/min	28.4 wt%
	N <sub>2</sub> 300ml/min	27.1 wt%
FC-111	N <sub>2</sub> 20ml/min	0.5 wt%
	N <sub>2</sub> 150ml/min	1.1 wt%
	N <sub>2</sub> 300ml/min	0.6 wt%

量は無視できない。

本実験で使用した管状炉では、N<sub>2</sub>流速150ml/min付近が最大残留Ge量を与える最適流速となることが知られた。

このような結果を与える理由は明らかでない。しかし、Ge含量が1200°Cという温度で減少するのは残留GeがGeOに転化して揮発してしまうことが原因なので、複合体中に残留するGeの形態やN<sub>2</sub>ガス中の酸素含量により影響されたものと推定される。

#### 10. 4 結 言

Ge・炭素複合体中の残留Ge量を増すためには、重縮合段階で使用する触媒量を増し、Ge、GeOあるいはGeO<sub>2</sub>の酸化物として重縮合中に分散残留させておくことが効果的である。しかし、設計値とおりのGe・炭素複合体を調製することは容易でないことが明らかになった。

また、熱処理段階の加熱炉中のN<sub>2</sub>ガス流速の影響もあり、熱処理装置に最適な熱処理条件の設定が必要であることが分かった。

## 謝 辞

本研究を進めるに当たって、多くの人々のご支援を得た。特に、反応器の試作に当たって当所技術専門職笹森政敬氏、ピッチの紡糸では九州工業技術研究所柴田薫氏並びに山田泰弘氏、炭素体の潤滑性の評価では機械技術研究所梅田一徳氏並びにトライボロジー研究室の皆さん、種々貴重なご意見を頂いた室蘭工業大学教授竹野昇氏と北海道大学工学部教授（故）大内公耳氏、のご協力があった。

ここに厚く感謝の意を表します。

## Polycondensation of Aromatics with Group IV Halides and Preparation of Carbon Composites with Group IV Compounds

The starting point of this study is based on a finding that organic compounds were effectively polycondensed in carbon tetrachloride at lower temperatures than the normal condition for the polycondensation reaction.

This report describes studies on effective polycondensation of aromatics with group IV halides, control of optical anisotropic structure (orientation of polycondensed molecules) in polymers (carbon precursor), and preparation of mesophase pitch capable to spin and carbon composites with group IV compounds.

In the 1st chapter, catalytic activities of group IV halides in polycondensation reactions are studied using anthracene as a starting material and development of optical anisotropic structure in polymers produced are observed. It is confirmed that all of the group IV halides acted as polycondensation catalysts; the higher the boiling points, the stronger the catalytic activities. Considering catalytic reaction mechanism, it is found that carbon halides promote radical polycondensation, whereas other group IV halides act as Lewis acids. It is also observed that the formation of optical anisotropic structure of polymers, such as mosaic, flow pattern and leaflet structure, were strongly influenced by the type of group IV halides used as catalysts.

The 2nd chapter discusses polycondensation of anthracene in carbon tetrachloride, which has been investigated in the temperature range from 200 to 500°C using a batch autoclave. Anthracene reacted with carbon tetrachloride above 200°C to form polymers, methane and hydrogen chloride as main products. Polymers produced showed presence of chlorine atoms and it may be transferred from the carbon tetrachloride molecule during the course of reaction. The reaction is considered to be induced by radicals derived from the dissociation of the carbon tetrachloride molecule. The development of an anisotropic structure is observed even in the products prepared at 240°C for 8 h. Around 400°C a small amount, and around 250°C a large amount, of carbon tetrachloride promoted the development of anisotropic structure. The graphitizability of the polymers produced paralleled the development of anisotropy. The yields of polymers, their elemental composition and

their optical anisotropic structure are examined in relation to reaction conditions such as temperature, time and the ratio of carbon tetrachloride to anthracene.

In the 3rd chapter, polycondensation reactivity of aromatics in carbon halides and properties of products are investigated in an autoclave in the temperature range from 300 to 400°C. The reactivity of aromatics in carbon tetrachloride increased as the number of polycyclic aromatic rings increased and as the number of hydrocyclic aromatic rings decreased; the lin-type molecules were more reactive than the ang- and peri-type ones. The performance of carbon halides in polycondensation was remarkable in the halides that had a higher chlorine content and a lower C-Cl (or C-C) bond dissociation energy. Optical textures of a great majority of the polymers produced are observed at above 350°C. Optical anisotropy tended to be better developed in those from the lin-type molecules than from the ang-type and peri-type ones which have greater hydroaromaticity. Types of carbon halides used as catalysts also greatly influenced the degree of growth of optical anisotropy. It is observed that in reactions with aromatics richer in aromaticity when a catalyst of low chlorine content was used the growth of optical anisotropy was facilitated, whereas in reactions with aromatics richer in hydroaromaticity, it was facilitated only when a catalyst of high chlorine content was used. These results indicate that the selective use of catalysts appropriate to the character of the feedstock can lead to good property-conditioning of the carbon precursors produced.

The 4th chapter mentions possibility of preparation of carbon precursor with desired molecular orientation from bituminous substances. Anthracene, coal extract, coal tar pitch and Kuwait oil asphalt were polycondensed with  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  and the mixtures to compare activities of these catalysts and optical anisotropic structure of polymers produced. All of  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  and the mixtures promoted polycondensation of bituminous substances. In these catalysts activity of  $\text{SiCl}_4$  was the lowest, but was enhanced by mixing with other catalysts. The development of optical anisotropy was

depend on properties of starting materials and changed with kinds of catalysts. Isotropic or mosaic structure was produced by use of  $\text{CCl}_4$  and  $\text{SiCl}_4$ , and flow pattern structure was developed with  $\text{TiCl}_4$ . When catalysts were mixed, the development of anisotropy more promoted, or in the opposite way retarded. By adequate selection of catalysts, taking in account of properties of starting materials, polymers with desired molecular orientation could be prepared.

The 5th chapter describes possibility of preparation of spinable mesophase pitch from quinoline and coal tar pitch by use of  $\text{ZrCl}_4$  as a catalyst. Selecting suitable reaction conditions, required mesophase pitches could be derived with high yield at lower temperature. Furthermore, spinning of mesophase pitch derived and carbonization of fibers formed are tried.

The 6th chapter discusses the preparation and properties of group IV compounds/carbon composites treated at high temperature from polymers, which anthracene was polycondensed into by using group IV halides as catalysts. And the graphitability of parent carbon matrix, change of group IV halides contained in polymers and distribution of group IV compounds in polymers, electric conductance and oxidation of the composite powders are also studied. Graphitability of parent carbon matrix was correlated with development of optical anisotropic structure. Namely, polymers with flow pattern structure changed to carbon rich in graphite structure, whereas those with mosaic structure to carbon poor in graphite structure, at high temperature treatments. Group IV halides retained in polymers were transformed into very fine oxides to be uniformly distributed. By increasing heat treatment temperature, fine oxides changed to rigid fine crystals, further to fine carbides. At lower heat treatment temperature, composites which consisted with group IV oxides and carbon poor in graphite structure were formed, whereas composites consisted with group IV carbides and carbons with high graphite structure at higher heat treatment temperature. But in the case of a use of Ge halides as catalysts, polymers changed to Ge/carbon composites, which transformed into pure carbon materials at more than 2000°C.

The properties such as conductance and antioxidation are confirmed to be affected with formation of composites; conductance was decreased and antioxidation increased. But antioxidation of composites with TiC contrarily changed worse.

The 7th chapter presents polycondensation of quino-

line with  $\text{ZrCl}_4$  and high temperature treatments of polycondensed products. Quinoline could be polycondensed at 300-450°C using of  $\text{ZrCl}_4$  as the catalyst. The polycondensation reaction path of quinoline, changes of Zr left in polymerized products by high temperature treatments up to 2500°C and the oxidation of carbonized and graphitized products (powder) in air have been studied.

The formation of a complex between quinoline and  $\text{ZrCl}_4$  and the analyses of tetrahydrofuran solubles in polycondensed products lead to the conclusion that the polycondensation reaction of quinoline is a kind of addition reaction of the quinoline molecules, in which complexes formed between  $\text{ZrCl}_4$  and quinoline act as reaction intermediates and the hydrogen atoms unbound move to other parts of molecules to produce hydroaromatic rings, followed by partial rupturing and isomerization of the hydroaromatic rings formed.

$\text{ZrCl}_4$ , added as a polycondensation catalyst, was left mainly as loose  $\text{ZrO}_2$  crystals in polycondensed products, which grew up into rigid crystals by treatments up to 1500°C and changed to ZrC crystals at higher temperature treatments of 2000-2500°C:  $\text{ZrO}_2/\text{C}$  composites were formed at up to 1500°C and ZrC/C composites at 2000-2500°C. The polycondensed products from quinoline were graphitized by as the heat treatment temperatures raised.

The reactivity in air of ZrC/C composites formed at higher than 2000°C was almost the same as that of a mixture of ZrC and C, and that of the parent carbon materials decreased with the growth of the graphite structure by an increase in the heat treatment temperature. Similarly, the parent carbon in  $\text{ZrO}_2/\text{C}$  composites showed a gradual decrease in reactivity for oxidation with an increase in the heat treatment temperature, though more reactive than ZrC/C composites.

The 8th chapter describes lubricative properties of Ge/C composites. Ge/C composites could be prepared by the polycondensation of anthracene with  $\text{GeI}_4$  at 400°C, followed by the high temperature treatments of polycondensed products from 750 to 3000°C. The lubricative properties of Ge/C composites formed are studied by measurements of friction factor, based on findings of their soft nature at time of pulverization. The friction of carbonized and graphitized Ge/C composites is found to decrease with the development of lamellar structure of the parent carbon materials. Nevertheless, Ge/C composites, prepared at even a lower temperature range from 1200 to 1500°C, showed

small friction factors which were similar to those of graphite materials. This is considered to be due to the formation of composites with Ge.

In the 9th chapter, lubricative properties of Ge/C composites are confirmed by a comparison of friction factor of Ge/C composites derived from anthracene and coal tar pitch with that of purely carbonized products of coal tar pitch. Temperature dependence on lubricative properties of Ge/C composites is not observed at the temperature range from -70 to 100°C. But oxidation of Ge/C composite powders in air gave complex exothermic peaks on TG/DTA measurements. Especially, Ge/C composites prepared at 1000-1500°C are found to have improved antioxidation. These im-

proved properties (lubrication and antioxidation) of Ge/C composites are considered to come from the coverage of Ge thin film around fine carbon particles produced.

The 10th chapter shows possibility of control of Ge content in composites. There are two ways to keep Ge in the composites; at the polycondensation stage amount of Ge halides used as a catalyst and addition of oxygenated compounds, and at the carbonization stage amount of gas flow through the furnace, are found to be effective factors for leaving Ge in the composites. But it is found to be not easy to control Ge content in composites, which is previously designed.

## II. 炭化チタン・炭素複合構造被覆材料の製造

II. 炭化チタン・炭素複合構造被覆材料の製造

西村興男, 矢部勝昌, 外岡和彦

目 次

はじめに	71
<b>1. 炭素過剰TiC・C化合物の合成と構造解析</b>	<b>71</b>
1.1 緒 言	71
1.2 実験方法	71
1.3 結果と考察	72
1.3.1 表面形状と膜厚	73
1.3.2 組成と化学状態	73
1.3.3 結晶構造	75
1.3.4 基板温度の影響	76
1.4 結 言	78
<b>2. TiC・C複合構造材料の特性</b>	<b>78</b>
2.1 緒 言	78
2.2 硬 度	79
2.3 耐 食 性	80
2.3.1 実験方法	80
2.3.2 結果と考察	80
2.4 抗血栓性	83
2.4.1 実験方法	83
2.4.2 結果と考察	83
2.5 結 言	86
<b>3. RES法による炭素材料薄膜製作の可能性</b>	<b>87</b>
3.1 緒 言	87
3.2 R E S 法	87
3.3 試作装置	87
3.4 RES法による炭素膜	89
3.5 結 言	90
参考文献	90
謝 辞	91
英文要旨	92

## II. 炭化チタン・炭素複合構造被覆材料の製造

西村 興男, 矢部 勝昌, 外岡 和彦

### はじめに

表面改質技術は単機能改善の点では大きな進歩を遂げ実益に寄与してきた。これをさらに進めて、表面改質による多機能化が現在の要請の一つとなっている。本研究で製造しようとしている材料は炭化チタン相と炭素相と言う性質の異なる2つの化合物相から成る被覆材料(多相複合構造材料)で、炭化チタンが持つ高硬度、耐磨耗性と炭素相の優れた化学的安定性、潤滑性、生体不活性などの性質を合わせ持つ多機能化された材料として想定される物質である。

本研究では、種々の条件で炭素過剰状態のチタン炭化物膜を合成して、系統的に膜の性状を調べ、多相複合構造生成の可能性と最適条件を検討した。さらに、生成膜の硬度、耐食性、抗血栓性などの材料膜の機能を調べ耐食耐磨耗材料や生体材料としての可能性を探った。また、RESを利用した方法の新しい高効率炭化物膜製造のための炭素源としての可能性を調べた。

### 1. 炭素過剰 Ti・C 化合物の合成と構造解析

#### 1.1 緒言

炭化チタンの合成過程で炭素供給を過剰にしたらどのような物質ができるであろうか。従来行われた幾つかの報告においては、過剰な炭素が炭素相として分相しTiC相と共存するとするもの<sup>1)</sup>と過剰炭素がTiCの格子間に入り構造的には単一相ができるというもの<sup>2)</sup>の2種類の異なる結果の報告がある。したがって、現状では合成された物質の構造についてはまだ不明の部分が多く、本研究においてもまず合成条件を含めて作製された炭素過剰炭化チタン材料の構造について明らかにする必要がある。チタン炭化物薄膜の作製法としてはスパッタリング法<sup>3)</sup>、イオンプレーティング法<sup>4)</sup>、CVD<sup>5)</sup>、熱蒸発法<sup>6)</sup>など種々の方法があるが、成膜効率が比較的高く不純物が入り難いマグネトロンスパッタ法を用いて材料の合成を試みた。種々の製膜条件で系統的に炭素過剰膜を作製し、生成膜の組成、構造、化学状態を調べて条件と膜質の関係に関する基礎資料を得、目的とする複合構造材料の合成の可能性を調べた。

#### 1.2 実験方法

炭素過剰TiC化合物薄膜は、日電アネルパ社製 SPF-322H型マグネトロンスパッタ装置を用い、Si単結晶ウ

エハー基板上に析出させた。Fig. 1に装置の概念図を示す。直径70mm、円盤状の焼結グラファイト(純度99.99%)の上に5または10mm角のTi(純度99.9%)板を同図中に示すようにモザイク状に置いたものをターゲットとして用いた。基板とターゲット間の距離は40mm(一定)とした。モザイクパターンの炭素部分とチタン部分の面積比は、それぞれのスパッタ収率を考慮しながら生成膜のC/Ti原子比が1.6程度になるように設定した。膜材料は、Arガス圧、RFパワーおよび基板温度を変化させて以下のようにして作製した。

装置内に基板を装着し、 $2 \times 10^{-5}$  Pa以下に排気してから所定の圧力(0.6, 1, 4, 8Pa)にArガス(純度99.9995%)を導入し、所定のRFパワー(25, 50, 75, 100, 125W)でプリスパッタを30分行って基板表面のクリーニングを行った後、同条件で120分間膜を析出させた。基板の温度は無加熱から550℃まで種々の温度(無加熱, 250,

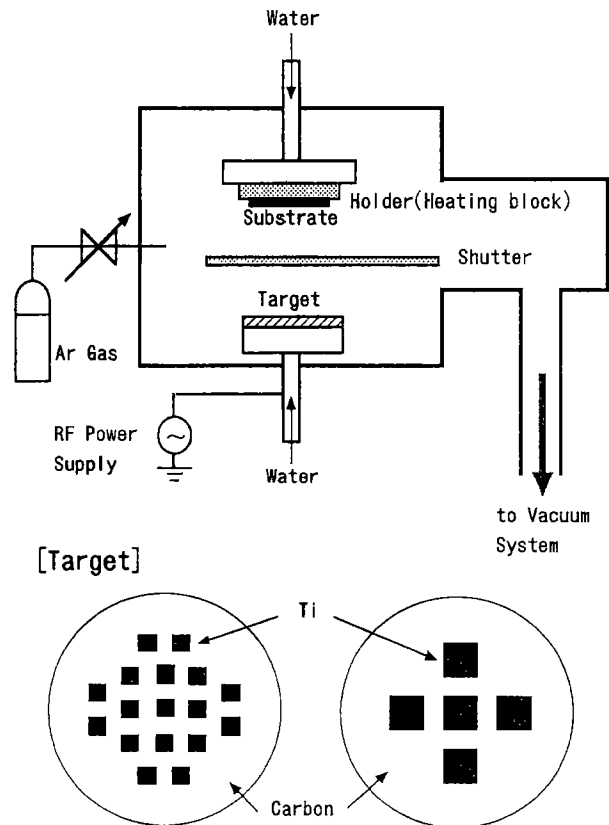


Fig. 1 Schematic diagram of the magnetron sputtering apparatus and its targets.



350, 450, 550°C) に設定し、基板温度は基板ホルダーブロック内のヒーターによる加熱と水冷により制御された。無加熱の場合もターゲットからの輻射による自然加熱で140~190°Cになった。

生成膜の厚さおよび表面・断面形態を走査型電子顕微鏡(SEM: 日本電子製 JSM-T20) で観測した。組成および化学状態はX線光電子分光装置(XPS: 島津-KRATOS XSAM800) を用いて測定した。XPSはMgK $\alpha$  励起X線を用い、 $1.3 \times 10^{-7}$  Pa以下の真空条件で測定した。この際、膜の組成は表面の酸化層をArイオンスパッ

タエッチングにより除去後の測定から求めた。組成の定量は、Shirley法によるバックグラウンド補正後のピーク面積強度に単結晶TiCの実測から得られたTiとCの感度係数を用いて行った。結晶構造は薄膜アタッチメントを取り付けたX線回折装置(XRD: 理学電機製 3063型) で測定した。X線入射角は1度とした。

### 1.3 結果と考察

まず、装置特性や反応場雰囲気との膜への基本的な関係を把握するため、基板を非加熱状態でArガス圧とRFパ

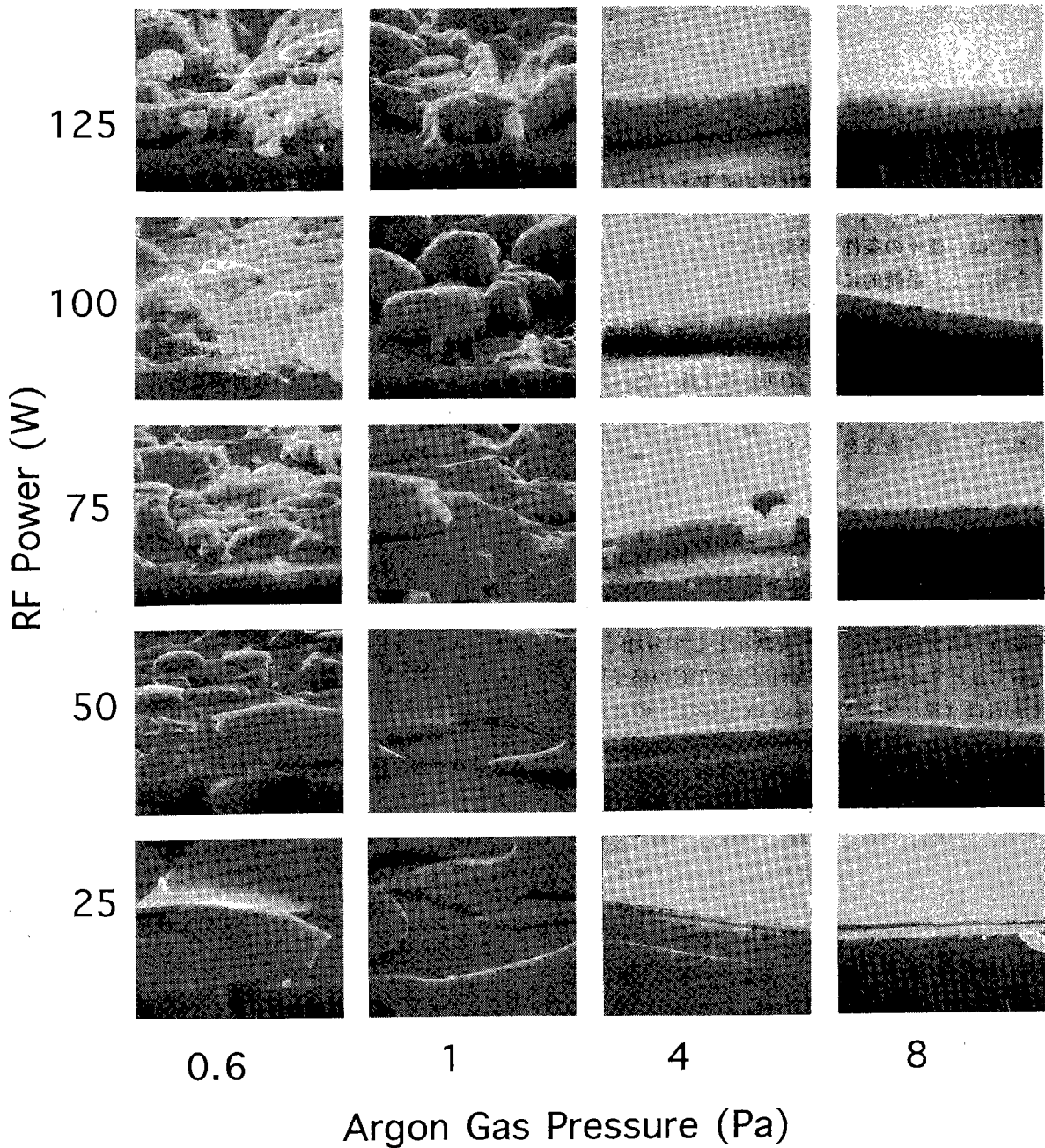


Fig. 2 SEM images of carbon excess TiC films deposited under various sputtering conditions.

ワーを種々に変えて合成膜を作り、膜の形状、組成、構造に対する製膜条件の影響を調べた。その結果について1.3.1から1.3.3迄に記す。次いで、基板温度を変えた場合の影響を1.3.4で述べる。

1.3.1 表面形状と膜厚

生成膜の形状はガス圧、RFパワーによって影響を受け著しく変化した。Fig. 2は基板非加熱で作製した膜のSEM像である。ガス圧が低い場合(0.6および1 Pa)は剥離や欠損が多く凹凸の激しい膜となった。何らかの理由で大きな歪みが持ち込まれたように見られる。一つの可能性としては低圧でのプラズマの不安定が考えられる。4 Pa以上では膜の形状は安定し、表面の平滑な膜が得られた。SEM像の破断面の変化からも分かるように膜厚はRFパワーが増すと共に厚くなっている。Fig. 3(A)は膜厚とRFパワーの関係をプロットしたものであるが、どのガス圧でも膜厚(言い換えると膜の成長速度)はRFパワーにほぼ比例して増加する。低圧の場合は膜の凹凸のために膜厚を精密に測定できないが定性的には同じ傾向と見られる。これはスパッタ収率がスパッタ粒子のエネルギーに比例することを反映しているためと思われる。この比例関係の勾配はガス圧によってわずかに異なり4 Paのときが最も急である。Fig. 3(B)は膜厚とガス圧との関係を示したものである。RFパワーが低いときはガス圧にほとんど依存しないが、RFパワーが高くなると4 Paにピークが認められた。このピークの成因の一つとしてつぎの機構が考えられる。ガス圧が増していくとプラズマの密度が高くなり収率が増すが、同時にス

パッタ粒子とガス分子との衝突も増して散乱のために基板に到達する粒子の収率が減少する。4 Pa辺りで膜厚が減少に転じるのは上の二つの収率の増減機構が逆転するためと思われる。低いRFパワー(25, 50 W)でこの傾向が見られない原因は不明であるが、膜厚が小さいための測定上の問題かも知れない。いずれにしても均一で表面の平滑な膜を高い成長速度で得るためには、Arガス圧4 Pa 近辺でかつ高いRFパワーが製膜条件として好ましいことがこれらの結果から分かった。

1.3.2 組成と化学状態

作製した膜材料の組成と化学状態をXPSを用いて調べた。ワイドレンジスペクトルではTi, CおよびOのピークが見られた。Oピークは数分のArエッチングにより一定の低レベルに減退したことから、大部分の酸素は表面吸着種あるいは表面酸化によるものと思われる。Fig. 4にTi 2pとC 1sのXPSスペクトルの一例としてガス圧が8 PaでRFパワーを種々に変えた場合のものを示す。Ti 2pスペクトルはいずれの膜においてもそのピーク形状および $2p_{3/2}$ ピークの結合エネルギーとも変わらず(454.6 eV) TiCのそれであった。C 1sスペクトルは明らかな2つのピークからなり、低エネルギー側の281.6 eVのピークはTiCによるもので284.5 eV付近のそれはグラファイトにほぼ等しい位置にある。そしてそれらの比率はRFパワーによって大きく異なっている。化学量論組成のTiC試薬やTiC単結晶では284.5 eVのピークは認められないのでこのピークは過剰炭素に基づくものと思われる。

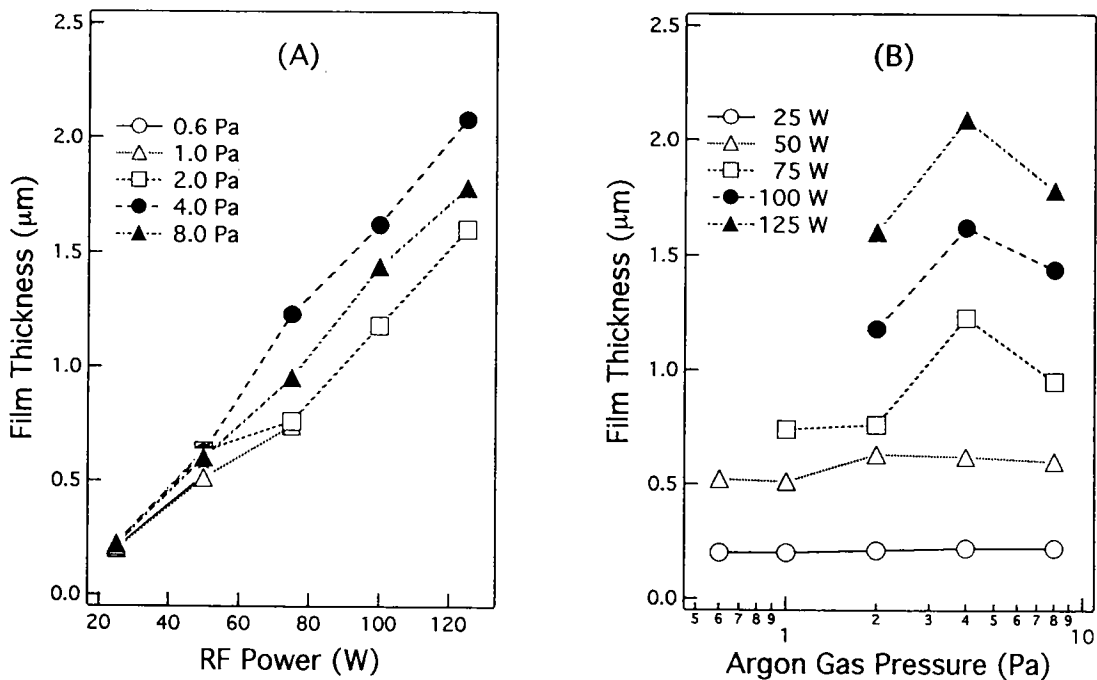


Fig. 3 Changes in thickness of carbon excess  $\text{TiC}_x$  films. (A): as a function of RF power, (B): as a function of Ar gas pressure.

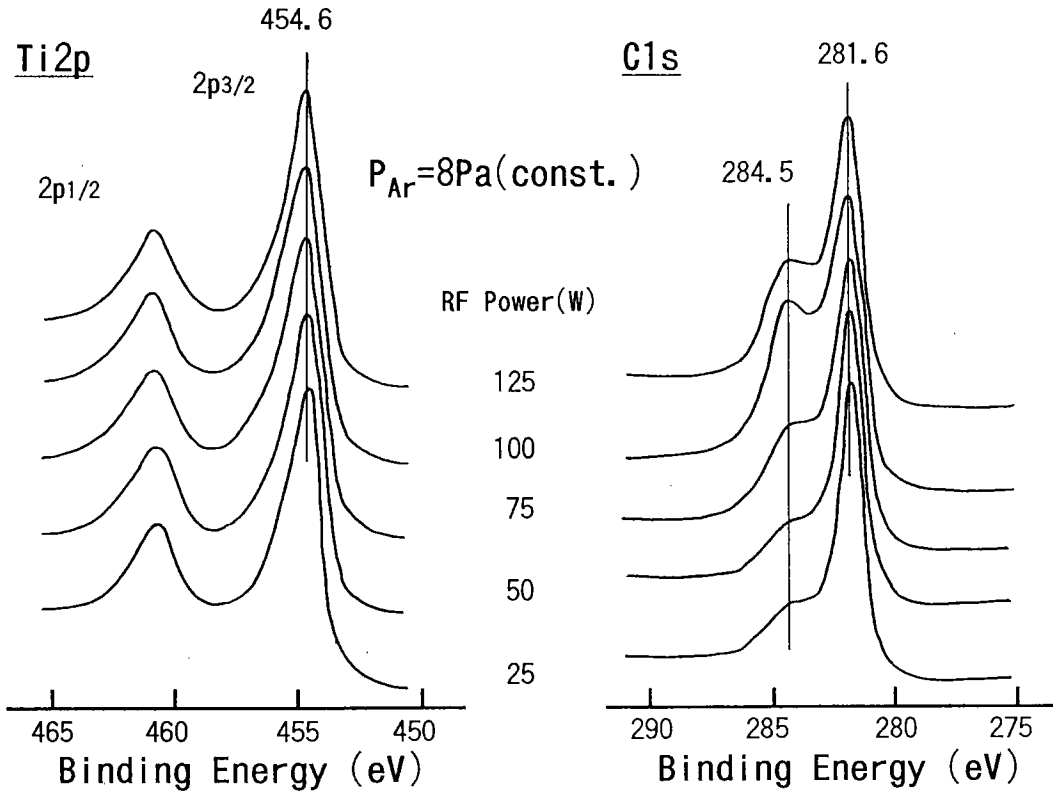


Fig. 4 Dependence of XPS C1s and Ti2p spectra on RF power conditions from carbon excess TiC<sub>x</sub> films deposited at Ar gas pressure 8 Pa.

Fig. 5 は、Ti2p およびC1sピークから定量した原子比をRFパワーに対してプロットしたものである。C1s強度は異なる化学状態を含む全体の面積である。製膜条件によらずおおむね膜の C/Ti原子比は1.4程度である

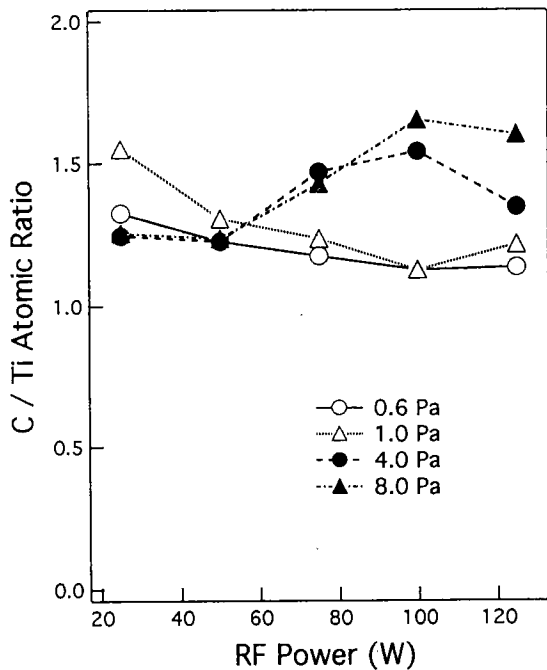


Fig. 5 Atomic ratio of carbon to titanium of carbon excess TiC<sub>x</sub> films deposited under various sputtering conditions.

が、4及び8Paの圧力で、RFパワー100Wの場合に原子比がやや大きく(約1.7)なっている。この傾向は、Fig. 3(B)における成長速度の変化と重ね合わせてみると、この条件下での成長速度の増大は炭素成分の増加を伴う現象であったことが分かる。2つの成分ピークからなるC1sスペクトルをピーク分離することによってTiCの炭素(C<sub>TiC</sub>)と過剰炭素(C<sub>excess</sub>)を分離して評価することができる。Fig. 6は種々の膜のTiC炭素とチタンの原子比を示す。C<sub>TiC</sub>/Ti原子比は製膜の条件によらずほぼ0.7~0.8にある。TiOやTiNの結晶構造がTiCと似ているためにTiC結晶中にはOやNが極めて溶け込みやすい<sup>6)</sup>。これらの膜でもこの原子比の1に満たない分に相当する量の酸素の存在が確認されたことから、膜中の炭化チタン結晶粒は20~30%の酸素を含むTiCとなっていると思われる。Fig. 7(A)はTiC炭素に対する過剰炭素の比(過剰炭素度)のArガス圧に対する変化を、またFig. 7(B)は同比のRFパワーに対する変化を示す。ガス圧が増すと過剰炭素が増し、特にRFパワーが高い領域で著しい。いずれにしても過剰炭素はArガス圧、RFパワーの両方の影響を強く受けて変化することが分かる。また、Fig. 5に示された高圧、高RFパワーにおける炭素の増加分は過剰な遊離炭素の形で膜中に蓄積されたものであることが分かる。このようにXPSスペクトルの、特にC1sピークの解析から膜の組成、原子の状態について多くの情報が得られ、膜の素性を知り制御された膜を作る上での資

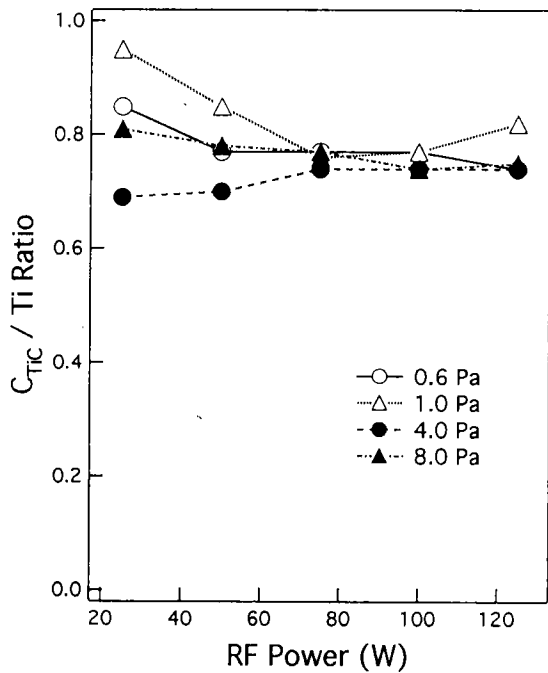


Fig. 6 Atomic ratio of TiC carbon to titanium of carbon excess  $TiC_x$  films deposited under various sputtering conditions.

料を得ることができた。そのような膜質をもたらした機構の解明のためにはターゲット上での化合物の生成を含めたより詳しい検討が必要である。

### 1.3.3 結晶構造

生成膜中の結晶性物質の同定、結晶構造を調べるため

にXRDを測定した。XRDパターンの一例をFig. 8に示す。図には比較のための参照物質としてグラファイトおよびTiC試薬の回折パターンも併せて示した。全ての生成膜で、回折パターンに現れたものはTiCによるピークのみであった。グラファイト相など過剰炭素による回折は全く認められないことから、炭素相はあるとしても非晶質であると思われる。炭素相はX線散乱能が小さく回折線検出感度が比較的低い軽元素化合物であるので回折線が見出しにくいことも考えられるが、散乱能が約100倍高い電子線回折によっても結晶性炭素相の存在の痕跡をも見出すことはできなかった。

生成膜で検出されたTiCのX線回折パターンにおける相対ピーク強度は、等方結晶とみなされる試薬TiCのそれと比較すると製膜条件によって異なり、結晶面の成長の仕方が条件の影響を受けることが分かる。図で0.6 Paで作製した膜は試薬TiCと似ているが8 Paで作製した膜は(111)ピークと(200)ピークの強度の関係が逆転している。両試料の間でピーク幅にはほとんど差異がないことから、この強度変化は8 Paの膜で(111)面が強く配向していることを意味すると思われる。種々の条件で作製した生成膜について、(111)/(200)強度比をプロットしたものがFig. 9である。おおむね、低圧で作製した膜で等方的な配向膜が得られ、ガス圧が増すにつれ(111)配向性が増す。これまで多くの膜材料で生成条件によって結晶配向性が変化することが報告されているが、現在の解析技術はその原因に言及できるレベルに達していない。本報告においても、配向の原因を解析するに足る情

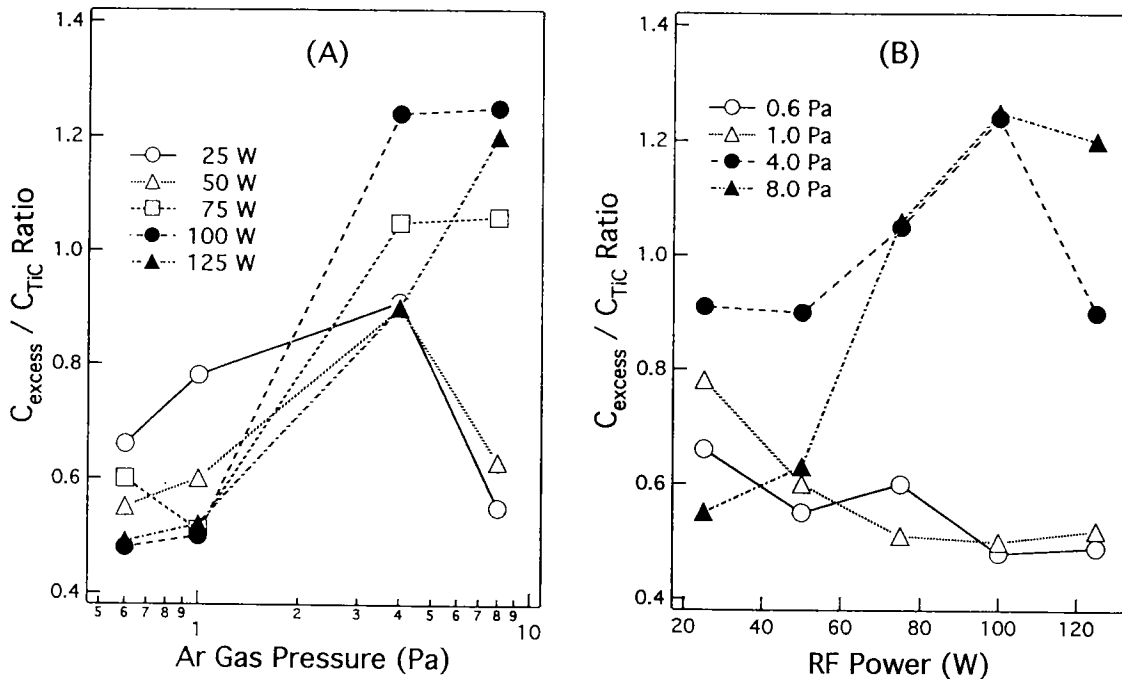


Fig. 7 Atomic ratio of excess carbon to TiC carbon of carbon excess  $TiC_x$  films deposited under various sputtering conditions. (A): as a function of Ar gas pressure, (B): as a function of RF power.

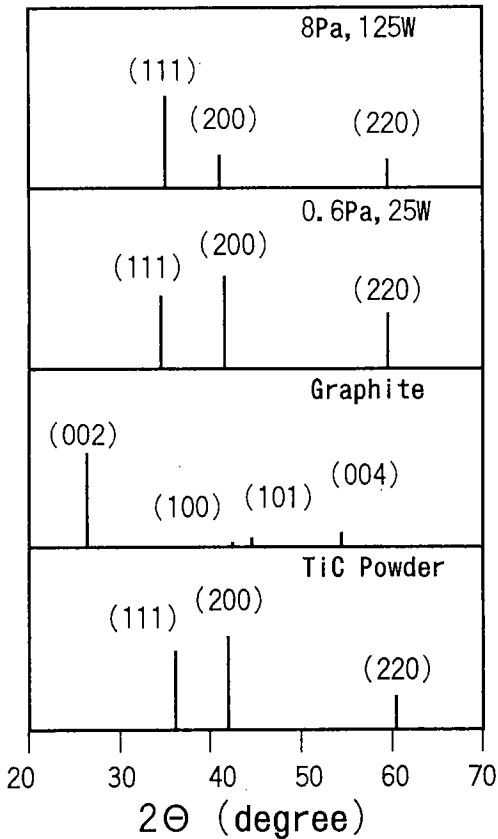


Fig. 8 Typical X-ray diffraction patterns of carbon excess  $TiC_x$  films, graphite and stoichiometric  $TiC$  powder.

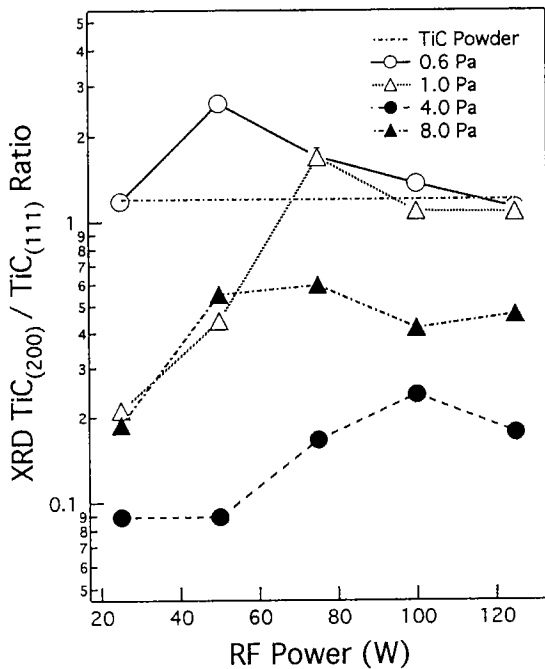


Fig. 9 Intensity ratio of (200) to (111) X-ray diffraction peak of carbon excess  $TiC_x$  films.

報は得られていないので、現象の記述と条件の選び方によって結晶配向制御が可能であることの報告に留める。

#### 1.3.4 基板温度の影響

ガス圧、RFパワーの他に基板温度も膜の性状に影響する重要な要素である。そこで、我々の装置における加熱の上限である550℃までの種々の基板温度で膜を作製し、組成や構造への影響を調べた。

Fig. 10は、種々の基板温度で作製した合成膜のXPSスペクトルの一例で、ガス圧を8PaそしてRFパワーを100Wとしたときのスペクトルの基板温度による変化を示す。Ti2pスペクトルは基板温度によってピークの形、ピーク位置とも変わらない。C1sスペクトルは基板温度450℃までは大きな変化はないが、550℃で著しく過剰炭素の割合が減少している。しかし、この2つのピークの結合エネルギーは変わらず、従ってTiCと遊離炭素の化学状態に変化はないと思われる。

Fig. 11は、RFパワーを100Wに固定した場合の、合成膜C/Ti原子比の基板温度、ガス圧による変化を示す。550℃の場合だけ全体に低めになっているが、圧力が高い領域で原子比が増す傾向は非加熱のときと同様である。また、 $C_{TiC}/Ti$ 原子比はFig. 12のように0.7程度でTiC粒子の組成は非加熱の場合と変わらない。8 PaのときのC/Ti原子比の著しい増加と $C_{TiC}/Ti$ 原子比の減少は関連していると思われるが、その原因は不明である。非加熱の場合と同様にC/Ti原子比の増加は過剰炭素の増加によると思われる。550℃のときは他の場合より僅かであるがTiC炭素が増している。Fig. 13は、 $C_{excess}/C_{TiC}$ 比の基板温度に対する関係を示す。基板温度が低い場合は、Arガス圧が高くなると過剰炭素が増し、特に8 Paのときに著しい。基板温度が高くなると過剰炭素の割合は減少しガス圧による差も小さくなる。

Fig. 14は、ガス圧を4 Paに固定し、RFパワーと基板温度を変えた場合のC/Ti原子比の基板温度依存を示す。25W以外ではほぼ温度によらず一定である。25Wの場合の温度上昇にともなう異常な増加は低パワーでのプラズマの不安定性が温度と共に増すためと思われる。このC/Ti原子比の増加は $C_{TiC}/Ti$ 原子比の著しい減少を伴い、膜中のTiC構造も著しく不完全になっていくことを示している。

基板温度を変えることによってXRD回折パターンに新たな結晶相の回折ピークが出現することはなかったが、TiCピークは種々の変化を示した。一般に基板温度が高くなるにつれ回折線の線幅が細くなり、TiC粒子が成長することが認められ、ピーク位置も僅かに格子間隔が小さくなることを示して2θの大きな方へのシフトが見られた。特に500℃近辺でそれが著しかった。Fig. 12で見られた550℃の場合の $C_{TiC}/Ti$ 原子比の増加もTiC結晶の成長、完全化を示していると思われる。

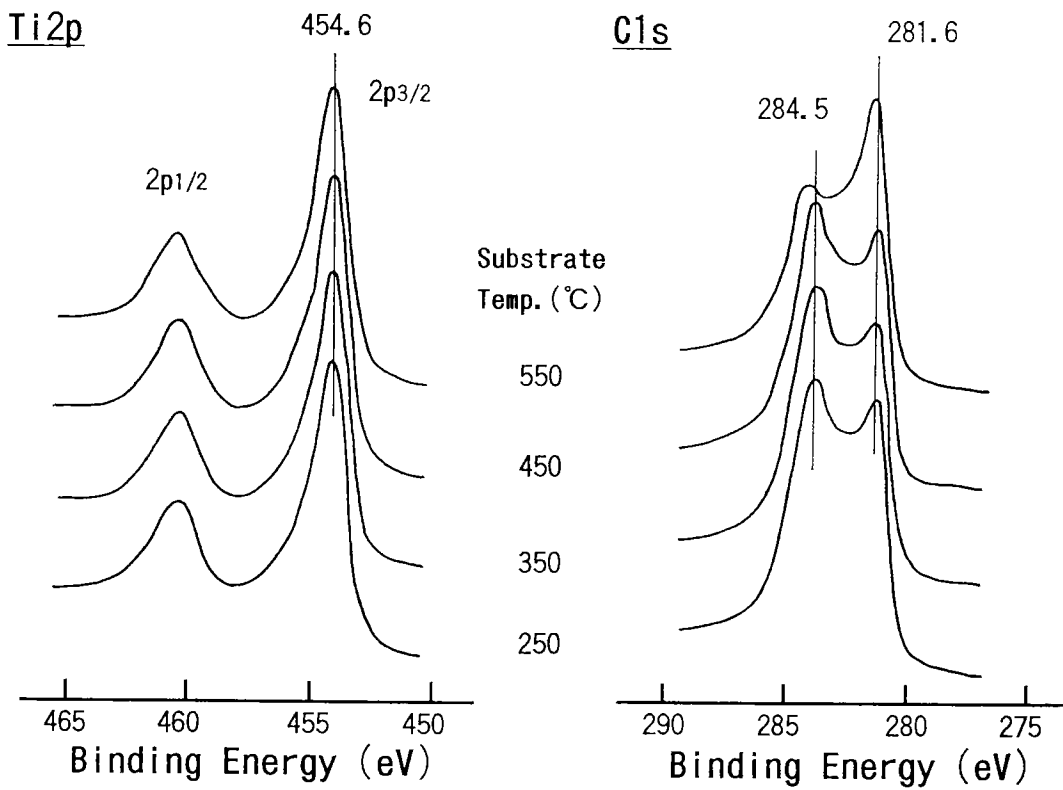


Fig. 10 Dependence of XPS C1s and Ti2p spectra on substrate temperature from carbon excess  $TiC_x$  films deposited at Ar gas pressure 8 Pa and RF power 100 W.

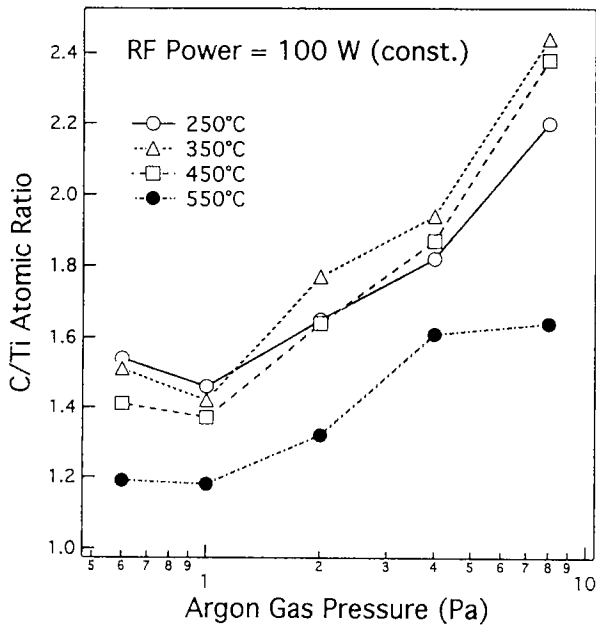


Fig. 11 Atomic ratio of carbon to titanium on Ar gas pressure from carbon excess  $TiC_x$  films deposited under various substrate temperatures.

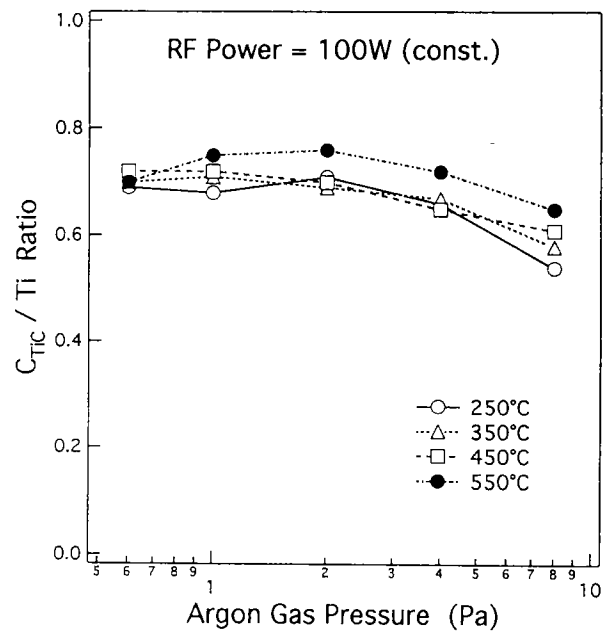


Fig. 12 Atomic ratio of  $TiC$  carbon to titanium on Ar gas pressure from carbon excess  $TiC_x$  films deposited under various substrate temperatures.

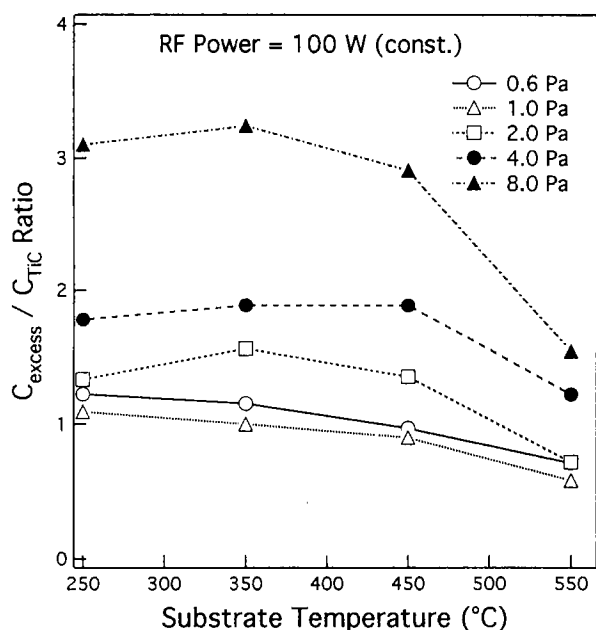


Fig. 13 Dependence of atomic ratio of excess carbon to TiC carbon on substrate temperature from carbon excess TiC<sub>x</sub> films deposited under various Ar gas pressures.

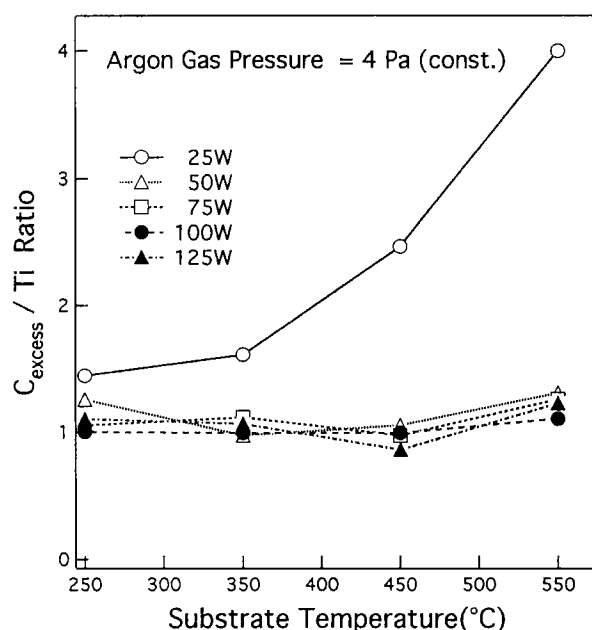


Fig. 14 Dependence of atomic ratio of excess carbon to titanium on substrate temperature from carbon excess TiC<sub>x</sub> films deposited under various RF powers.

結晶配向性も基板温度によって変わり、Fig. 15のように低温での(111)配向から温度上昇と共に(200)配向に変わる例や、Fig. 16のように(111)配向がそのまま強まっていく例など種々の変化が見られた。この現象には薄膜材料の成長過程における原子の移動に関する重要な情報が含まれていると思われるが、現在得られている情報ではこの変化を説明することはできない。これの解明にはさらに系統的な検討が必要である。

過剰炭素が分相しているか格子間原子として存在するかを回折的手法や分光的手法で判定することは実は難しい問題である。しかし、本研究で合成した膜の場合は次の章で示すように、過剰炭素は分相した炭素相として存在することが化学的な証拠により間違いないと思われる。本実験で行った550℃までの基板温度の範囲では、基本的に非加熱で作製した膜と異なる化学状態、結晶構造に変わったという兆候は得られなかった。従って、この温度範囲では分相した過剰遊離炭素相とTiC相の混在した構造であると思われる。

#### 1.4 結言

炭素チタン系の多相複合構造膜の(具体的には炭素TiC混合構造)の可能性を調べるために、マグネトロンスパッタリングを用いて大過剰炭素濃度の膜を合成し、その際の製膜条件であるArガス圧、RFパワーさらに基板温度の膜質(形状、組成、結晶構造)への影響を調べた。

その結果次の点が明らかになった。

- 1) 膜の形態はArガス圧によって大きな影響を受け、

低圧では凹凸や剥離欠損の多い膜になるが4 Pa以上で表面の平滑な膜が生成する。

- 2) 膜の形成速度はRFパワーに比例して増加する。また、高いRFパワーの場合Arガス圧依存があり4 Paにピークがみられた。
- 3) XPSスペクトルから膜中にはTiC炭素とグラファイトに近い化学状態の過剰遊離炭素の異なる2種類の炭素が存在する。
- 4) 合成膜の過剰炭素の量はArガス圧とRFパワー両方の影響を受け、Arガス圧ならびにRFパワーの高いときに著しい増加を示す。
- 5) 膜のX線回折及び電子線回折はTiCのピークのみで過剰炭素相に相当する他の回折線は認められない。従って、過剰炭素はTiC構造の格子間かあるいは非晶質炭素相で存在する。
- 6) 550℃までの基板温度の影響は小さく、基本的に非加熱の場合と同じ構造であると思われる。ただし、基板温度上昇に伴いTiC粒子の成長が見られる。
- 7) 次章の結果と合せて考えると、合成膜は分相した非晶質の過剰遊離炭素相粒とTiC結晶相粒の混在した構造(多層複合構造)である。以上の結果から、薄膜合成の最適条件と、膜の構造に係る基礎的知見が得られた。

## 2. TiC・C複合構造材料の特性

### 2.1 緒言

多相複合構造の材料のもつ特性については研究例がほとんど無いことから分からない点が多いが、それぞれの

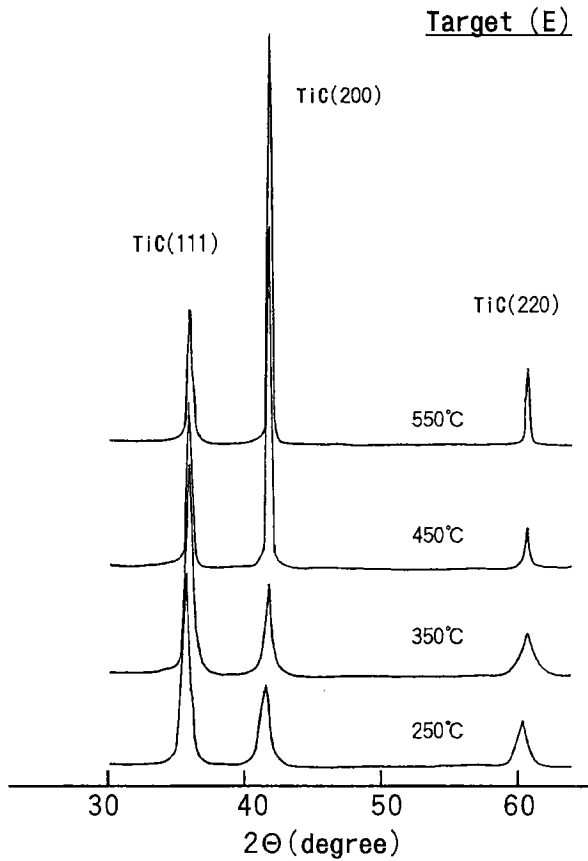


Fig. 15 Dependence of X-ray diffraction patterns on substrate temperature from carbon excess  $TiC_x$  films deposited at RF power 100 W, Ar gas pressure 8 Pa and target (E).

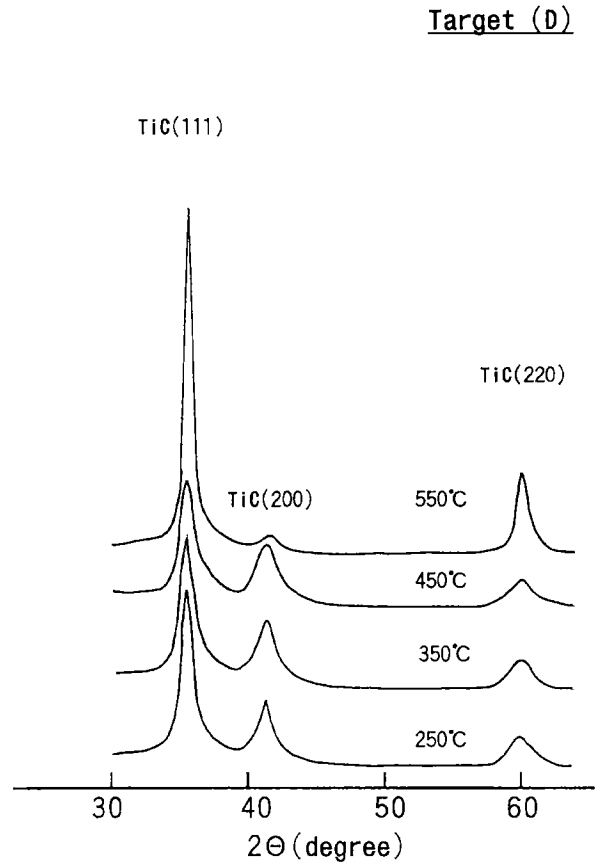


Fig. 16 Dependence of X-ray diffraction patterns on substrate temperature from carbon excess  $TiC_x$  films deposited at RF power 100 W, Ar gas pressure 8 Pa and target (D).

成分相がもつ特性がどのように維持されあるいは向上されたか、各相の相乗的な効果でなんらかの新たな機能が発現されたかという点が特に興味ある問題である。本研究の対象であるTiC相と炭素相からなる材料の特性としては、TiCの硬さや耐磨耗性における優れた特性と炭素の化学的安定性、生体不活性、抗血栓性、潤滑性などがどうなるか、そして複合構造材料においてそれらの特性がどのように共に生かされ得るかを調べるのが重要である。本章では、複合生成膜の硬さ、耐食性、抗血栓性を評価して新しい高機能材料としての可能性を検討した。

## 2.2 硬 度

生成膜のヌープ硬度(HK)をAKASHI MVK-GI微小硬度計および寺沢式MM-2型微小硬度計を用いて測定した。負荷荷重は25gfであった。結果の一例をFig. 17に示す。RFパワーを100Wとした場合の種々のガス圧で作製した膜の硬度を測定した。図からは硬度がガス圧に大きく依存して変わり、基板温度にはあまり依らないことが分かる。また、Fig. 18は基板温度(350°C)、ガス圧(4Pa)一定の場合のRFパワーに対する関係を示す。製膜条件のいろいろな切り口からこのような関係が得られるがそ

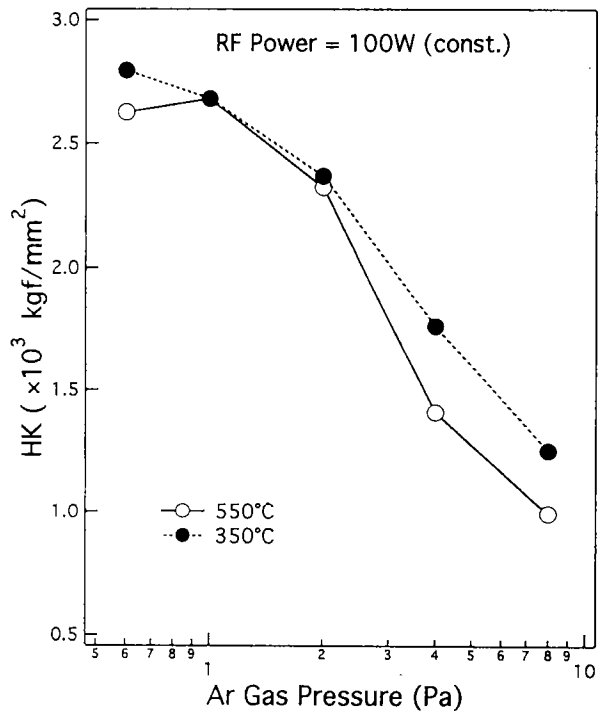


Fig. 17 Relationship between Knop hardness and Ar gas pressure of carbon excess  $TiC_x$  films deposited under various substrate temperatures.



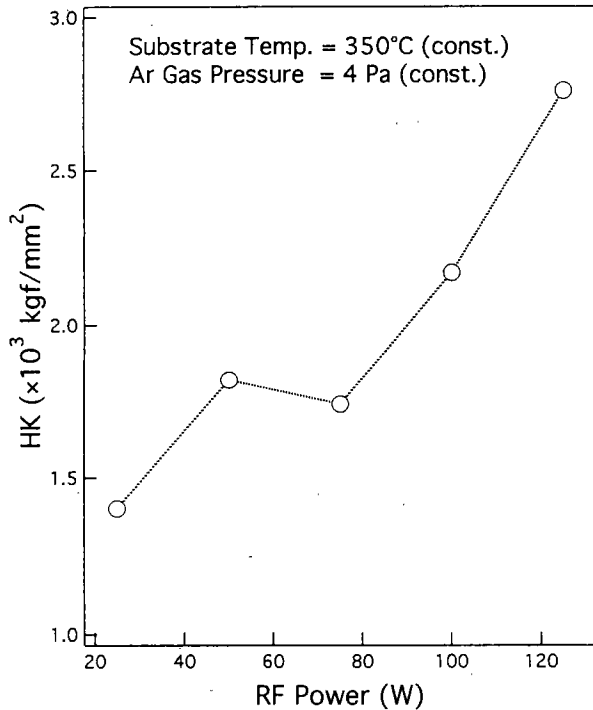


Fig. 18 Relationship between Knoop hardness and RF power of carbon excess TiC<sub>x</sub> films deposited under various substrate temperatures.

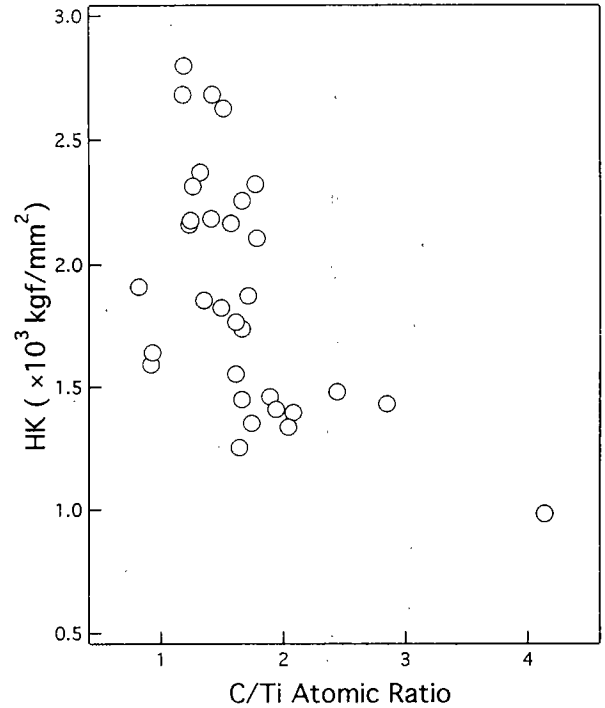


Fig. 19 Relationship between Knoop hardness and C/Ti atomic ratio of carbon excess TiC<sub>x</sub> films deposited under various substrate temperatures.

それぞれの間の関係は複雑で、統一した明確な因果関係を描くことは難かかった。ガス圧、RFパワー、基板温度などをパラメータとして多様な製膜条件が設定されるが、結果として合成膜の組成、構造が硬度を決めると思われる。そこで、異なる条件で作製された全ての膜の硬度をC/Ti原子比について整理してみたのがFig. 19である。ばらつきが大きいながらも全体として1つの傾向をなしている。すなわち、C/Ti原子比が1に近づくとき急激にヌーブ硬度が増し最大で2800に達する。他方、原子比が2以上では1500~1000であり変化がなくなる。2800という値は化学量論組成のTiCについての報告された値<sup>9)</sup>に匹敵し、この方法で作製した原子比が1近辺の膜は高硬度膜としての性能をもっている。TiCに酸素が含まれると硬度が増すとされ<sup>10)</sup>、本実験の膜に含まれる酸素は硬さの点で負に作用していないと思われる。また、1500のヌーブ硬度はアルミナやシリコンに匹敵し<sup>9)</sup>、当研究の課題である過剰炭素膜においても十分な硬度を有することが分かった。

### 2.3 耐食性

本研究における炭素過剰TiC<sub>x</sub>膜の構成要素と考えられる遊離炭素相は化学的に極めて安定であるし、炭化チタンも多くの酸に対し侵され難い。従って、それらの酸に対してはこの膜自体耐食性があると思われる。しかし、炭化チタンは硝酸に対しては容易に溶けることが知られている。そこで硝酸に対する溶解性を調べることによ

って膜の耐食特性の評価を行った。また、ラマン分光、XRDおよびXPSを用いて残存膜の組成、構造を調べた。

#### 2.3.1 実験方法

15mm角程度の生成膜を基板ごと30mlの15%の硝酸水溶液に浸し、一定時間毎に微量溶液(50 $\mu$ l)を取り出して溶液中に溶出したTi濃度を原子吸光法により定量測定した。原子吸光はバリアン社製AA-40P型原子吸光装置を用いた。本法での検量線は0~150ng/mlの間でよい直線性を示したので、サンプリングした微量溶液は濃度とその濃度領域になるように100~1000倍希釈して吸光度測定に供した。また、2試料測定毎に高温チューブクリーンを行うことによりメモリー効果を軽減させ良好な再現性と精度を得た。比較試料としてTiC粉末試薬(99.9%)を用い、同様に溶解速度を測定した。ラマンスペクトルはSPEC社製RAMALOG-10ラマン分光装置を用い、スリット幅1.6-2-2-1.6mm、レーザー出力600mWの条件で測定した。XRDおよびXPSの測定は2.1.2で記述した装置、方法で行った。

#### 2.3.2 結果と考察

Fig. 20に、TiC試薬および種々の組成(C/Ti原子比が1.35, 1.6および2.2)の膜を硝酸溶液に浸したときのTiの溶出量の時間変化を示す。溶出量は試料中に含まれた全チタン量に対する割合で示してある。TiCは粉末であるが、100~115メッシュにふるい分けして粒径を揃え、

この粒径から算出される表面積が膜試料の面積に等しくなるような量を用いた。図から分かるように試薬は非常に溶解の速度が速く約50時間後には完全に溶けた。原子比1.35の膜の溶解速度もほとんど試薬と同じであった。しかし、原子比1.6の膜では溶け方が遅くなり原子比2.2ではさらに著しく溶け難くなることが分かる。初期の立ち上がりの勾配から試料の単位面積当たりの溶解速度を求めるとTable 1のようになり、原子比2.2の膜は試薬あるいは原子比1.35の膜に比べて約400倍溶け難く耐食性が著しく向上していることになる。

Fig. 21は溶解試験の前後の膜の形状を示すSEM像である。原子比1.35の膜の試験後の像は硝酸溶液に48時間浸したもので、このあと数時間で完全に膜が溶解して消失した。原子比1.6の膜は500時間程度の浸漬で膜中のTiはほとんど全て溶出していることがX線回折のTiCピークの著しい減衰やXMA分析から確認されている。Fig. 22は浸食実験前後の膜のX線回折スペクトルであるが、原子比1.6の場合は浸食後ピーク強度は約5%程度に減少している。しかし図の試験後のSEM像は明らかに膜状のものが残っている。この膜は収縮のために無数の割れが入っているが収縮の度合いは試験前と比べて15%程度であり、ほぼ試験前の厚さを保っている。この残存膜の存在は、生成膜中の過剰炭素がTiC粒子とは別に炭素相の粒子として混在したことを示すものである。原子比1.35の膜では過剰炭素はTiC構造の中の格子間原子として存在して全体として1相で、TiCの溶解とともに消失したが、原子比1.6の膜ではTiCの溶出後も酸に不溶の炭素粒子の作るスケルトン状の構造が残ったと思われる。

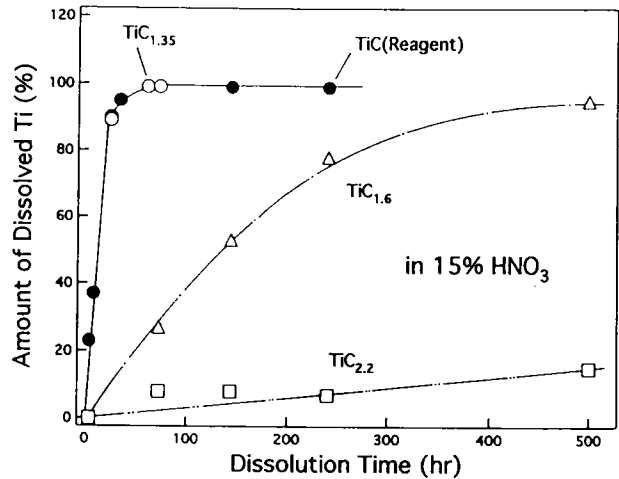


Fig. 20 Variation of dissolved Ti with dissolution time of carbon excess  $TiC_x$  films and TiC reagent in 15%  $HNO_3$  solution.

Table 1 Relation between dissolution rate and C/Ti atomic ratio of carbon excess  $TiC_x$  films dissolved in 15%  $HNO_3$  solution.

C/Ti Atomic Ratio	Dissolution Rate* (mg/hr · cm <sup>2</sup> )	Relative Dissolution Rate
1.35	$1.67 \times 10^{-2}$	1
1.60	$2.75 \times 10^{-3}$	1/6
2.20	$3.96 \times 10^{-5}$	1/400

\* These results were calculated from Fig. 20.

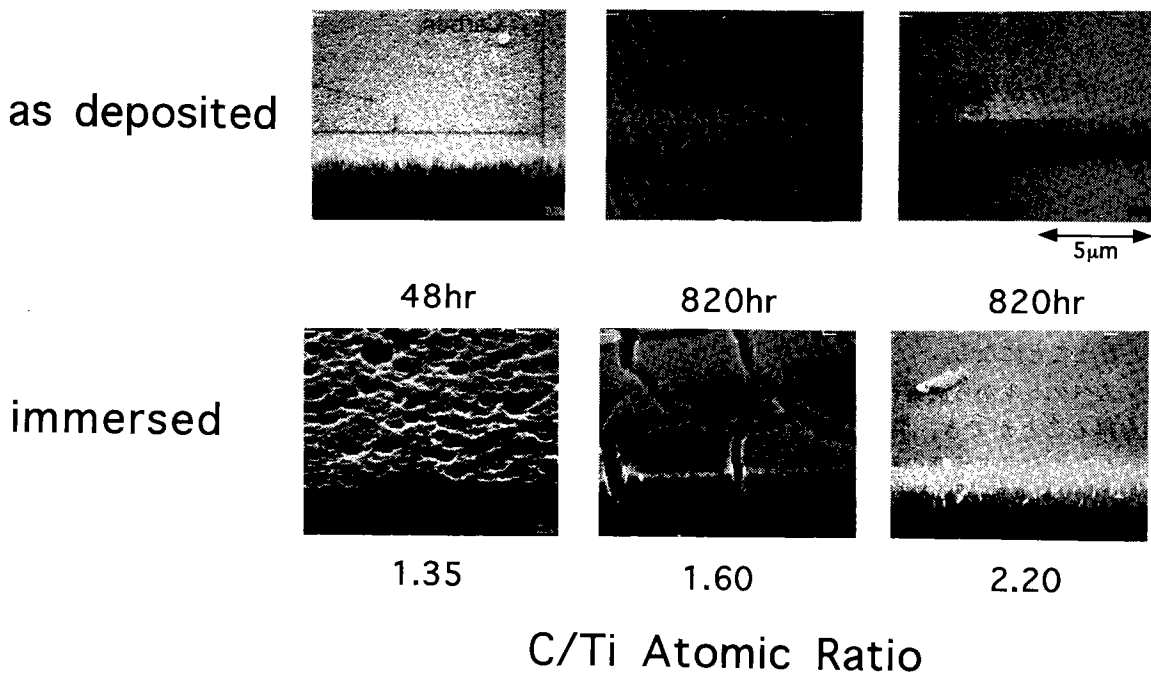


Fig. 21 SEM images of carbon excess  $TiC_x$  films dissolved in 15%  $HNO_3$  solution.

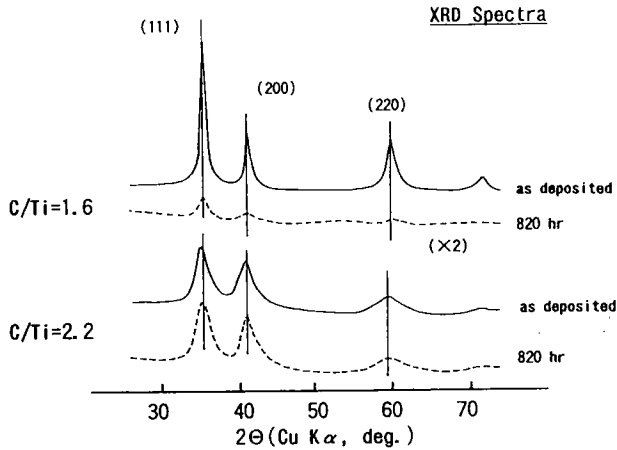


Fig. 22 X-ray diffraction patterns of before and after dissolution tests of carbon excess TiC<sub>x</sub> films.

溶解後の残存物の大きな違いはこの2つの組成の間で膜の構造上の基本的な変化があったことを示している。このことから、原子比1.6以上の膜はTiC相と炭素相の2相の粒子が混在する多相複合構造の膜となっていることが分かった。原子比2.2の膜では820時間浸漬後も表面に細かい溝がある他はほとんど変化が見られない。この組成の膜はアルミナ並の硬さを持っており、上記の耐食性と併せて考えると、高硬度耐食膜として十分な機能をもつことが分かる。

Fig. 23は、ガス圧を4 Pa, RFパワーを100Wとし基板温度のみを変えて作製した膜についての15%硝酸溶液浸漬実験の結果を示す。これらの膜のC/Ti原子比は550℃を除いてほぼ同じで1.7近辺であった。550℃の膜のそれはやや大きく約2であった。図から分かるように、基板温度が高くなるにつれてTiの溶出速度が大きくなっている。他の膜より原子比が大きい550℃の膜さえも450℃の膜より更に溶出し易くなっている。X線回折ピークは基板温度が高くなるにつれてTiC結晶粒が大きくなることを示していることから、基板温度が高くなるほどTiC溶解後の孔の径が大きく、そのために溶解に伴う物質移動がより容易になることがその原因と思われる。このことから耐食膜としては基板温度が低く結晶粒が小さい膜ほど良いと言うことになる。

ラマンスペクトルから炭素相中の炭素の状態についての情報を得ることができ、特に1300~1600cm<sup>-1</sup>の波数域のスペクトルが炭素状態の解析に有用である<sup>11)</sup>。

Fig. 24は、生成膜および数種の比較試料についてのその波数域近辺のラマンスペクトルである。生成膜の硝酸溶液浸漬後のスペクトル(点線)にはブロードであるが明らかな2本のピークが認められる。それぞれのピーク位置は1374および1588cm<sup>-1</sup>である。浸食前のスペクトルにもはっきりとはしないが同じピークの存在が認められこのピークを与える物質がはじめから存在したことを

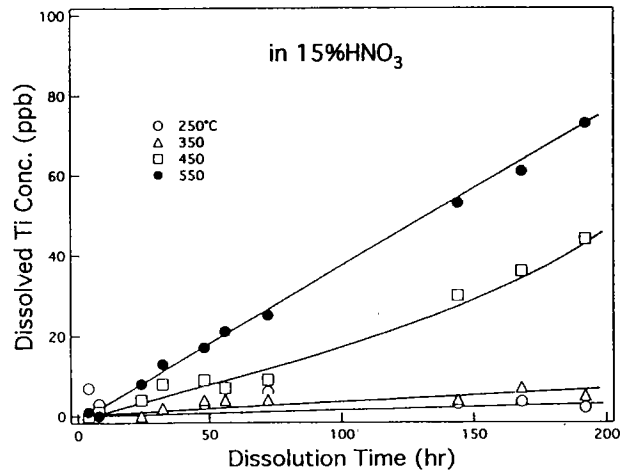


Fig. 23 Variation of dissolved Ti in 15% HNO<sub>3</sub> solution with dissolution time of carbon excess TiC<sub>x</sub> films deposited under various substrate temperatures.

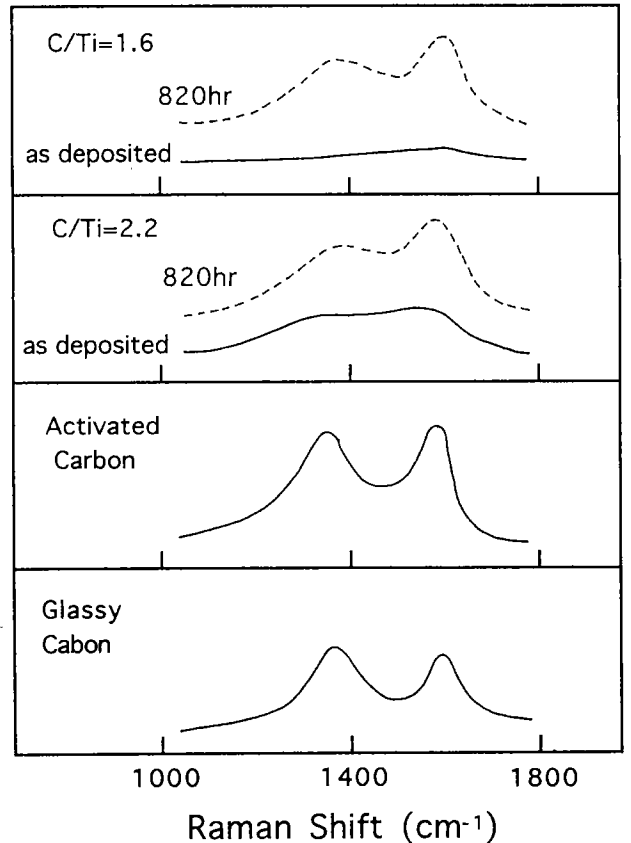


Fig. 24 Typical Raman spectra of carbon excess TiC<sub>x</sub> films, activated carbon and glassy carbon.

示す。ラマン測定の有効深さは100nmと言われているので、原子比2.2の膜も浸食実験後は100nm厚の表面層では原子比1.6の膜と同じ状態になっていると思われる。他の活性炭やガラス状炭素と比べてみるとピーク位置や相対強度に微妙な違いはあるがそれらに似たスペクトルを与えていることが分かる。

これらのピークは炭素材に特徴的なもので、高波数側のピークはグラファイトの基本構造である6員環網目構造の変形伸縮振動により、この幅が広いことは基本構造の乱れが大きいことを示す<sup>12)</sup>。また、低波数側のピークは結晶サイズが小さくなったり乱れたりすることが原因で出現し、その度合いが増すにつれ強度が増す<sup>13)</sup>。従って、原子比1.6, 2.2の膜中にある遊離炭素相は活性炭やガラス状炭素に近いが、それらに比べて低波数側のピークが低いことからそれらよりグラファイト対称性をやや強く有する状態の炭素相であると思われる。

## 2.4 抗血栓性

グラファイトは生体不活性な材料であり<sup>14)</sup>抗血栓性も高いために人工心臓の弁等に使われている<sup>15)</sup>。本研究の過剰炭素の複合構造材料も炭素相成分の働きによる抗血栓性と十分な硬さを持つことから生体材料としても期待できる。そこで、生成膜の抗血栓性の *in vitro* 評価を試みた。

### 2.4.1 実験方法

新鮮な人血に3.8%クエン酸ナトリウムを抗凝固剤として10分の1容加え、160Gで15分間遠心分離したものの上層部 (Platelet Rich Plasma: PRP) を取り出し抗血栓試験に供した<sup>16)</sup>。PRP中の血小板数はダブルノイバウアーヘマトサイトメーターを用いて計数したところ  $138\text{cells}/\mu\text{m}^2$  であった。

試料は、純チタン板上に作製した3種類の過剰炭素TiC膜 (C/Ti原子比1.83, 1.40, 1.05)、グラファイト板、純チタン板、ガラス、数種のポリマー板を対象とした。いずれも板状面の寸法を10×10mmに統一した。TiC<sub>x</sub>膜の厚さは約1 $\mu\text{m}$ で0.5mm厚の基板上に析出されたものである。他の試料の厚さは0.5~1mmであった。各試料は表面の汚れを除去するためにアセトンおよびアルコールで洗浄した。

抗血栓試験は、まず試料面上にPRPを一定量 (0.02ml) 静かに滴下したのち炭酸ガスインキュベーター中で60分間インキュベートした。インキュベーション中のCO<sub>2</sub>雰囲気濃度は5%、温度は37℃であった。インキュベート後の試料をFig. 25の形状の洗浄用フローチャンバー<sup>17)</sup>で生理食塩水を用いて洗浄した。手製のフローチャンバーはプラスチック製で中央部の窪み (深さ1mm) に試料を納め、洗浄液は重力を利用して流量調節コックで調節された速さで流れるようになっている。洗浄は50mlの洗浄液を乱流ができない程度の流速で一定時間内に流しきるようにした。

洗浄した試料は以下の手順により固定、脱水、乾燥のち電子顕微鏡用試料とした<sup>18)</sup>。固定は25%グルタルアルデヒドとセーレンセン・リン酸緩衝液の混合液に24時間浸して行った。固定後、試料を10%から100%まで段階

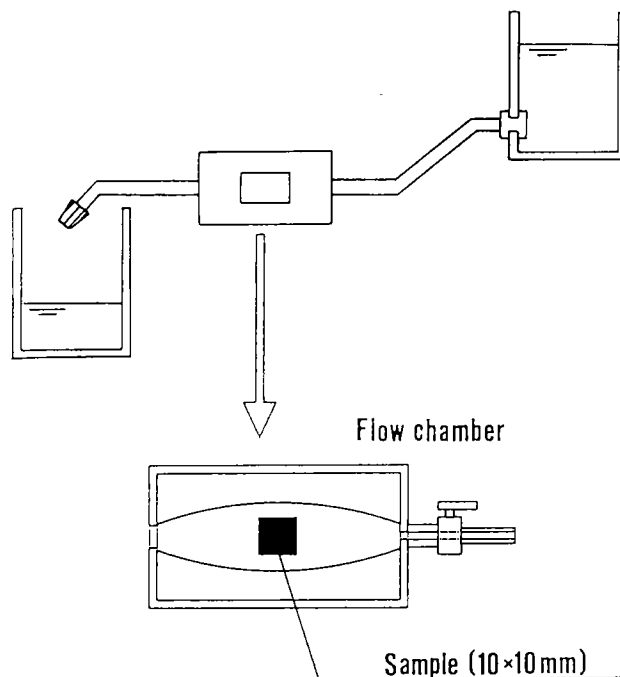


Fig. 25 Schematic diagram of flow chamber system.

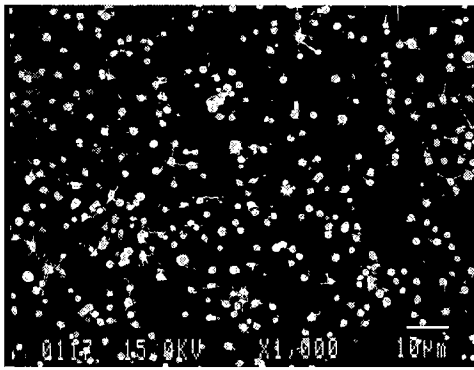
的に順次高濃度のエタノール水溶液に5分づつ浸して脱水した。脱水した試料を酢酸イソアミルに浸してエタノールを置換した後、臨界点乾燥した。臨界点乾燥は日本電子製 JCPD-5型臨界点乾燥装置を用いた。

抗血栓性は、以上のように調製された試料表面をSEM観察し、血小板の付着状態を判定することにより行った。SEM像は日本電子製 JMSM-860型走査電子顕微鏡を用いて測定した。

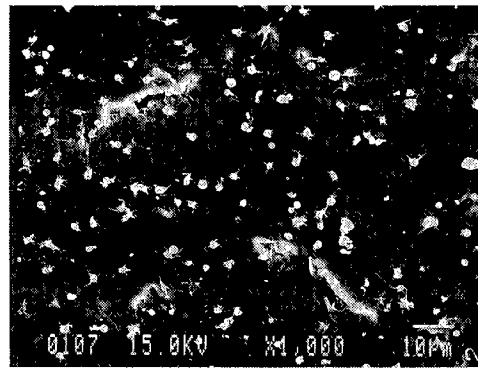
### 2.4.2 結果と考察

Fig. 26は、60分間炭酸ガスインキュベーションし、生理食塩水で洗浄した後の試料表面に付着した血小板の状態を示すSEM像 (1000倍) である。血小板が試料表面と接触したとき、相互作用が大きく試料から大きな刺激を受けると付着率が高くなると思われる。各試料について任意に3視野をサンプリングし、視野内の血小板の数を平均したものはFig. 27のようになった。表面エネルギーが低く相互作用が小さいと考えられるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) において血小板が最も付着しにくくなっている。次いでアルミナ単結晶、グラファイトの順に付着数が少ない。アルミナ単結晶は人工心臓弁の有望素材として研究されている物質であり<sup>19)</sup>、グラファイトは特殊加工された物が実用化されている。TiC<sub>1.05</sub>/Ti及びTiC<sub>1.83</sub>/Ti膜はグラファイトに近い結果である。

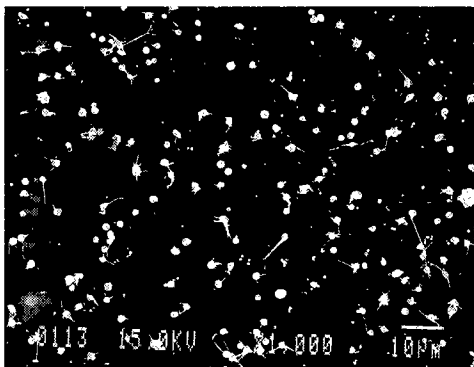
付着数の他に、血小板の変形の様子に差異が認められる。付着した血小板はやがて偽足 (pseudopodium) を出し形を崩す。この変形過程が血液の凝固へと連なる。この変形の大きさ、速さはやはり試料表面からの刺激に影



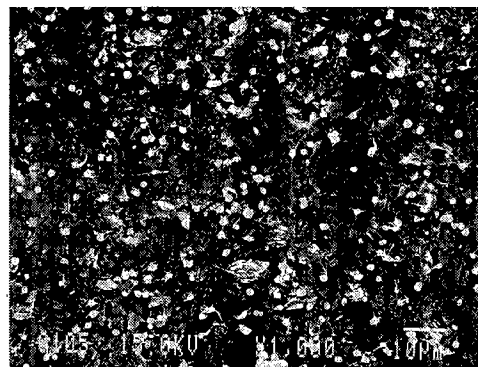
Slide Glass



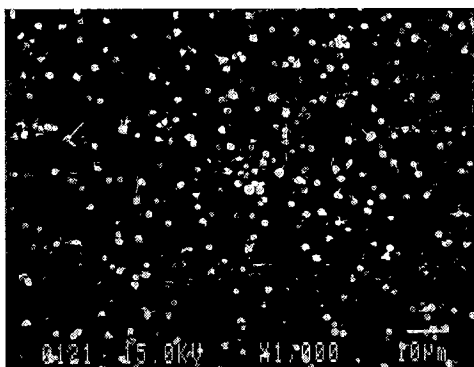
PTFE



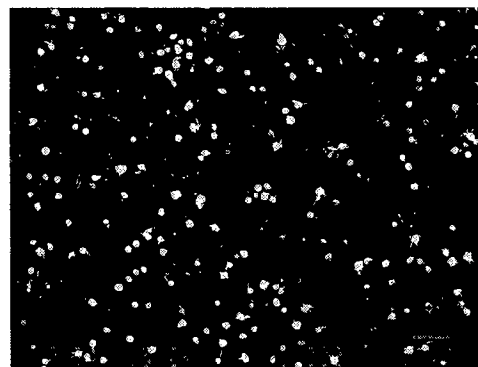
Alumina (r-plane)



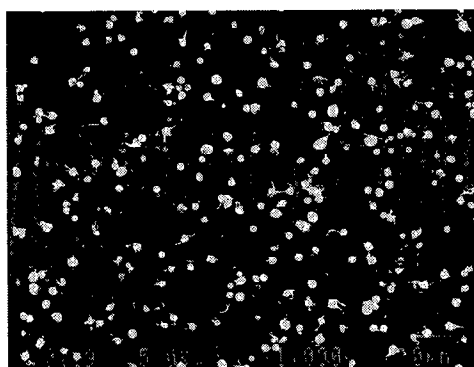
Graphite



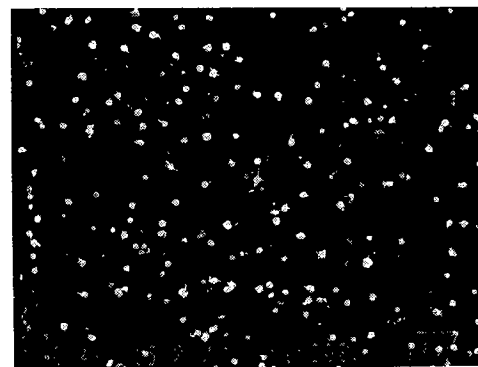
pure Ti (99.5%)



TiCx (x=1.40)

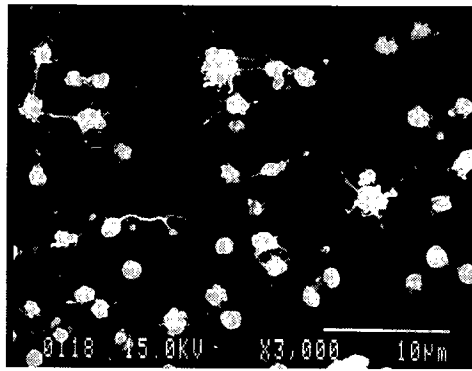


TiCx (x=1.83)

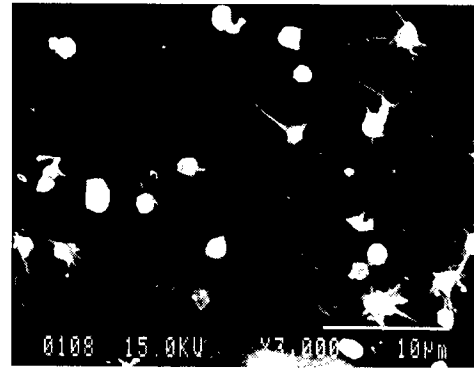


TiCx (x=1.05)

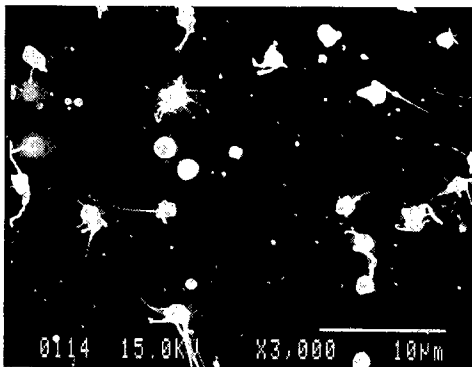
Fig. 26 SEM images of platelets sticking on the surface of various samples at a low magnification ( $\times 1000$ ).



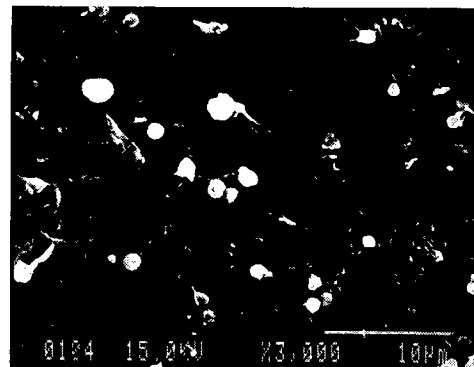
Slide Glass



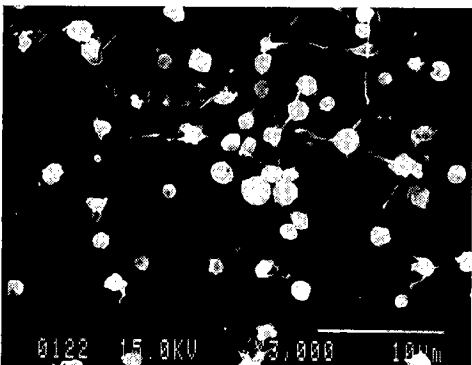
PTFE



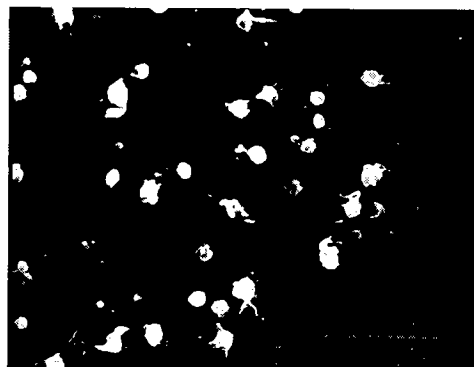
Alumina (r-plane)



Graphite



pure Ti (99.5%)



TiCx (x=1.40)



TiCx (x=1.83)



TiCx (x=1.05)

Fig. 28 SEM images of platelets sticking on the surface of various samples at a high magnification ( $\times 3000$ ).

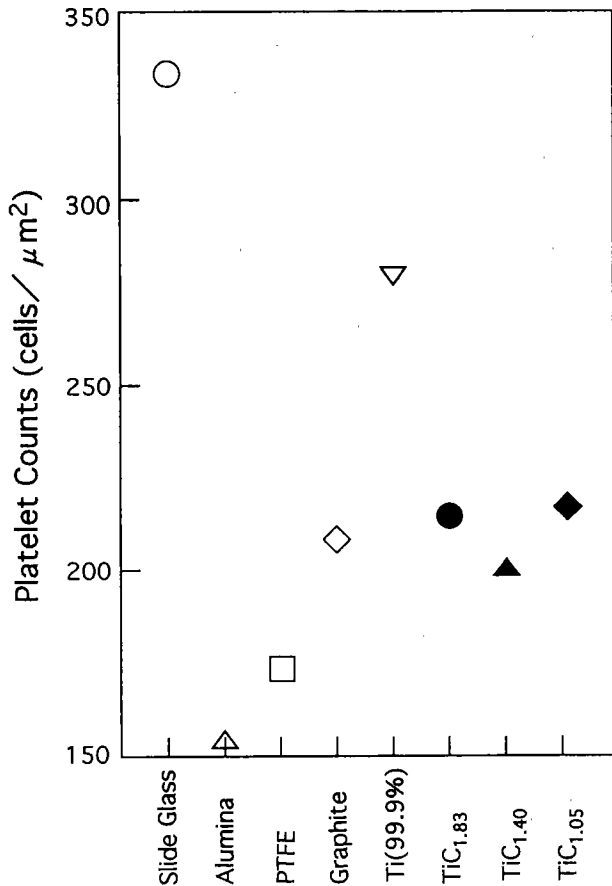


Fig. 27 Comparison of sticking behavior of platelet about various samples at incubation time of 60 min

響されていると思われる。付着率の大きさに関与する刺激と血小板形態の変化に関与する刺激の間の関係は現在不明であるが、ここではそれぞれを抗凝固材料判定の要素と考えて材料の抗血栓性の判定を試みた。Fig. 28は、Fig. 26の部分拡大したものである。血小板を本来の形である球形のもの(A)、短い偽足を出し始めたもの(B)とさらに大きく変形したもの(C)に分類し、それらの割合を比較するとFig. 29(A)-(C)のようになった。PTFEは付着率の結果と反して最も変形率が高かった。また、グラファイトもこれに次いで悪い結果となっている。この2試料については、それぞれ焼結体であったり粉末からの成形物質であることから表面の凹凸が著しいことが変形率を高めている可能性もある。Tiは最も変形が少ない。TiC<sub>1.05</sub>/Ti膜は変形が大きいTiC<sub>1.83</sub>/Ti膜では変形率がTiに次いで低くなっている。以上の結果を総合的に見ると、炭素過剰炭化チタン膜(炭素-TiC複合構造膜)はグラファイト並の抗血液凝固性をもつと考えられ、抗血栓生体材料としての可能性が期待できる。

## 2.5 結 言

複合構造材料の硬さは製膜条件によって影響を受けるが、結局のところ、主に生成された膜の組成によって決

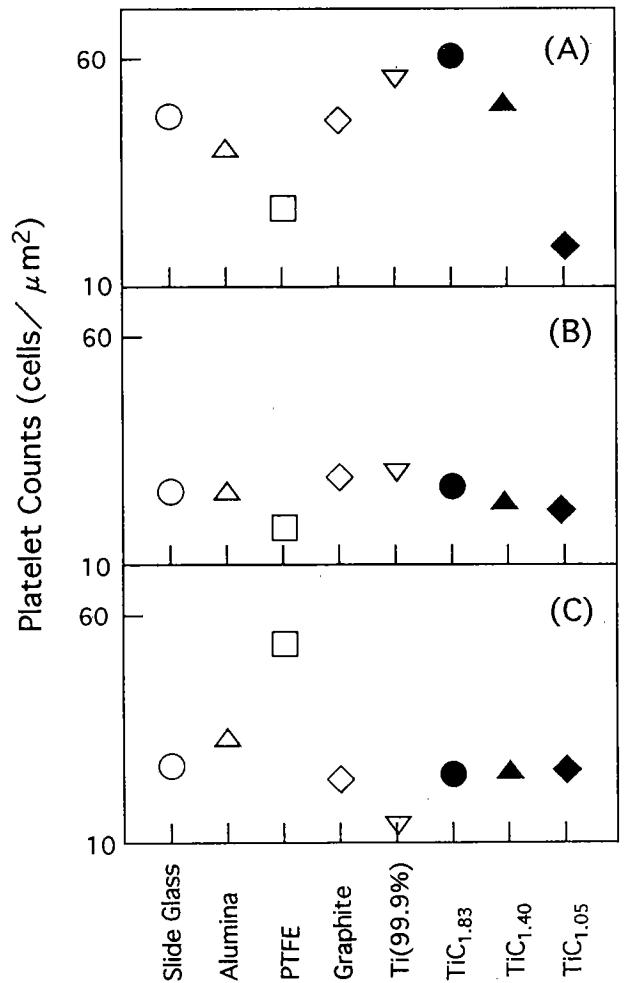


Fig. 29 Comparison of sticking behavior of platelet about various samples at incubation time of 60 min.

- (A): preserving original shape,
- (B): slightly changing with one or two short pseudopodium and
- (C): getting out of shape more than (B).

まる。C/Ti原子比が1の近辺でヌープ硬度2800を示し、原子比が大きくなると急激に減少するが、原子比が2以上ではヌープ硬度で1500~1000とあまり変化しなくなる。この硬度はアルミナに匹敵する。

硝酸水溶液に対するTiC相の溶解速度によって複合構造膜の耐食性を評価した。C/Ti原子比が増すとともに溶解し難くなり、原子比2.2の膜では原子比1.35の膜に比べて溶解速度は約1/400となり、極めて優れた耐食性をもつことが分かった。原子比1.35の膜は溶解して何も残らないが、原子比1.6の膜はTiCが完全に溶出した後も炭素相の膜が残る。この炭素膜はTiC粒子が溶出したあとのスケルトン状の炭素構造であり、この組成の間でTiC相と炭素相の2相が分離して共存する多層複合構造となることが分かった。炭素相はラマンスペクトルから非結晶カーボンと思われる。膜中のTiCの溶解に対する抵抗は炭素のスケルトン構造による物質移動度の低下と

いう物理的な原因と思われる。高い基板温度で作製された膜ではTiC結晶粒子が発達するためにスケルトン構造の目が粗くなり物質移動度が大きく従って耐食性も悪くなる。耐食材料としては低温で作製した膜の方が好ましい。

試料表面への血小板付着率と付着した血小板の変形度の観察により *in vitro* でのTiC/C複合構造膜の抗血栓性を調べた結果、グラファイト並の特性を示した。血液との相互作用は複雑であり、この試験結果のみから抗血栓材料としての適性を判断することはできないが、少なくとも候補材料の1つに考えることはできることが分かった。

### 3. RES法による炭素材料薄膜製作の可能性

#### 3.1 緒言

炭化チタン系薄膜合成の炭素供給源としてはスパッタリング法、レーザー照射加熱を含めた蒸発、CVD法などが用いられている。スパッタリング法は純度の高い炭素供給源と成り得るが、炭素のスパッタ収率が金属に比べて数分の1から10分の1と小さいために<sup>20)</sup> 合成膜を高成長速度で作ることが難しい。蒸発法はグラファイトの蒸発温度が極めて高い(3650°C以上)ので加熱、温度制御従って蒸発速度の制御が難しい。直接通電や電子ビーム加熱の場合は電気抵抗が低いために投入エネルギーを熱に変えることが困難である。CVDは炭素化合物気体の熱分解によって炭素源を得るが不純物が入りやすいという問題点がある。Radiation enhanced sublimation (RES) 法は比較的低い温度で蒸発させる方法であることから、制御性のよい不純物の入らない高効率の炭素供給源と成り得ると期待される。本研究ではその可能性について検討した。

#### 3.2 RES法<sup>21)</sup>

RES現象は次の幾つかの段階を経て起こるとされている。ターゲットにイオンを照射するとターゲット表層に多数のフレンケル型のペアー(格子点からはずれた原子と空孔の対)が生成する。格子間原子は照射誘起増速拡散により表面へ急速に拡散移動する。表面に達した格子間原子は格子間にある原子に比べて束縛エネルギーの小さい状態にある。したがって、このときターゲットが加熱されていると格子間原子は比較的低温で蒸発する。

この現象は核融合炉内で、プラズマ条件の維持に災いし炉壁の損傷にもなるマイナスイメージの現象としてとらえられ研究されてきた<sup>22)</sup>。RESの特徴としては、低温での蒸発の他に、他の蒸発法に比べて原子状での蒸発の割合が非常に高いことがある。また通常の蒸発と同じく蒸発が等方向的である。さらに、照射量を調節してフレンケルペアーの数を制御することと温度を制御する事の両方によって蒸発速度を制御できる可能性がある。RES

を材料合成に利用する試みは未だないが、これらの特徴は炭素材薄膜のための炭素供給源として有利なものである。

#### 3.3 試作装置

薄膜炭素材のための炭素供給源としての基礎的能力を試験するために装置を試作した。概略をFig. 30に示す。円筒形の実験槽内は油拡散ポンプ系排気装置により $1.3 \times 10^{-5}$  Paまで排気できる。イオン照射は152mmφポートにとりつけたコモンウエルズ製3cmイオンガンによって行った。このイオンガンはカウフマン型でビーム径約2cm、最大10mA/cm<sup>2</sup>のイオン密度で照射できる。ターゲットは幅9mm、厚さ0.2mmのリボン状グラファイトを用い、Fig. 31に示すように、実験槽ベースプレートから電氣的に絶縁された支持棒にクランプで取り付けられたグラファイト製ターゲットホルダーにネジ止めした。ターゲットの固定は長さ17mmの中央部分(照射部)の両端に両面から同じ厚さのリボン片を添え、グラファイトブロックで押さえてモリブデン製ボルトナットを用いて締め付けた。照射部にイオンビームが当たるように、クランプの高さとターゲットホルダーの位置を調節した。また、イオンビームがターゲット中央部以外に当たらないようにターゲットの前に窓のあいたグラファイト製のシールド板を置いてビームを制限した。ビーム入射角は45度とした。蒸発粒子を析出させる基板は基板支持台に装着した。基板支持台の回転板には6個の基板が装着でき、外部から回転板を回転することによって真空を破ることなく順次析出位置に基板を設置できる。イオンガン先端—ターゲット間およびターゲット—基板間の間隔はそれぞれ98および78mmである。外部から電流導入端子を経てグラファイト電極に接続された銅ワイヤ線を通して電流を供給し直接通電によってターゲットを加熱した。ターゲットの温度は覗き窓ポート越しに放射温度計(CHINO パイロスコープQ)を用いて測定した。

イオンガンはビーム電圧とビーム電流を500V:20mA, 750V:30mA, 1000V:40mAの3通りの組み合わせに設定して自動制御モードでビームを発生させた。ビーム電圧は、ビーム電流をそれぞれの値に選んだときにビームが安定に発生するための値として決められた。また、Arガス流量も安定なビーム発生の観点から試行錯誤的に3~4SCCMの間で選ばれた。このような条件でビームは蒸発実験の間(30分間)極めて安定であった。

イオンビーム密度をFig. 32のファラデーカップを自作して測定した。これは3重のアルミ製円筒からなりそれぞれのビーム入射側端面中心に孔が開けられている。最も外側の円筒は接地されその孔(直径5mmの円形)はビームの入射面積を制限する。中円筒には負電圧が印加され、イオン収集のための最内筒からの2次電子の散逸を防ぎ更にファラデーカップの外からの電子流入を阻止



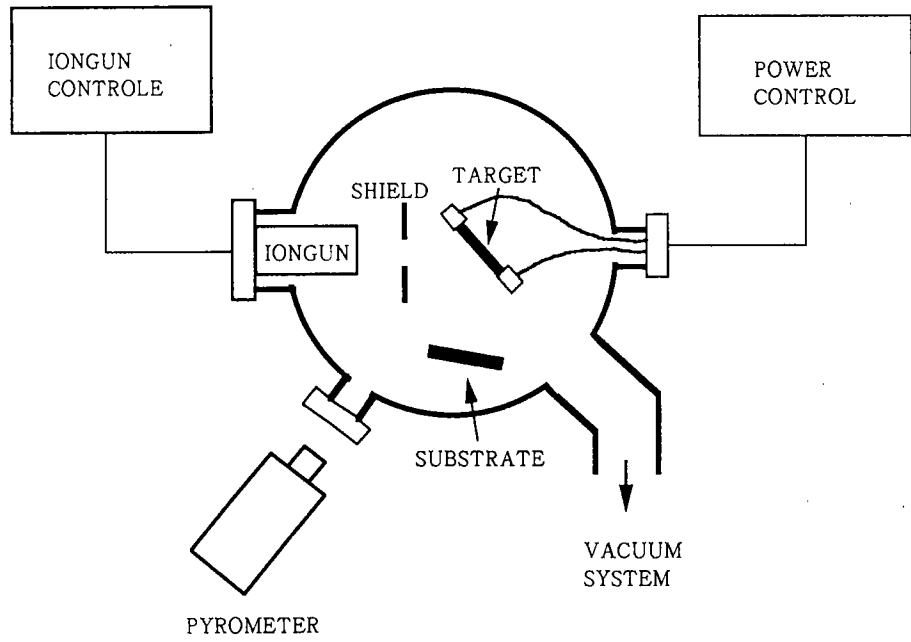


Fig. 30 Schematic diagram of the RES apparatus.

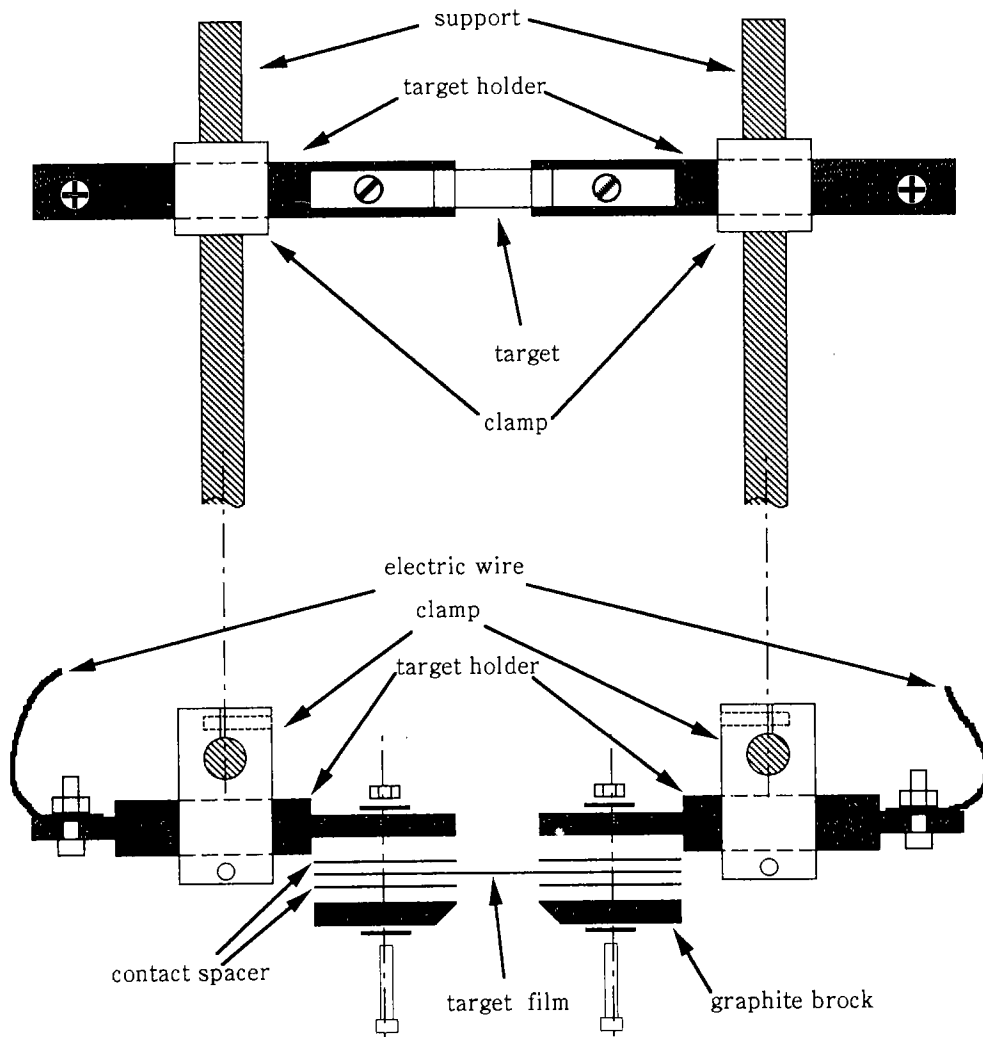


Fig. 31 Structure for target holding. Upper : front view, lower : a birds eye view.

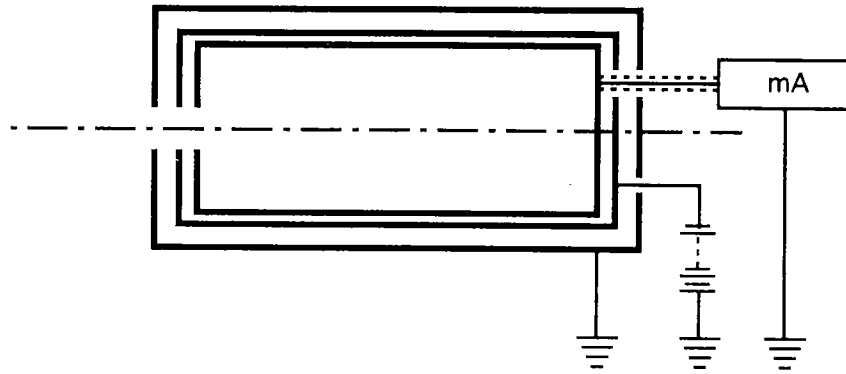


Fig. 32 Schematic diagram of the Faraday cup for measurement of ion beam current density.

する。最内筒に入ったイオンの電荷はシールドされた導線により槽外に取り出されマイクロメータで電流値として計測された。ビーム発生条件とビーム電流密度は Table 2 のようであった。ビーム電流密度としては  $10 \text{ mA/cm}^2$  程度を期待したが実際の密度は  $4.1$  が最大で、それ以上のイオンビームを安定に発生させることは難しかった。そこで以下の実験は  $4.1 \text{ mA/cm}^2$  のイオンビーム密度で行った。

ターゲットは最高  $2100^\circ\text{C}$  まで直流電流の直接通電により加熱した。この際、ターゲットリボンとグラファイトホルダーの電気的な接触が極めて重要で、単にリボンをグラファイトブロックで挟んで固定するだけでは均一な接触が得られずそのために部分的な過熱が起き温度不均一とターゲット寿命の短縮につながった。この問題は同質のリボン片を挟み込むことで解決された。  $2100^\circ\text{C}$  加熱時の電流は  $63 \text{ A}$ 、印加電圧  $11 \text{ V}$  であった。30分間の蒸着実験中に実験槽はターゲットからの輻射熱により部分的に最大  $130^\circ\text{C}$  まで上昇した。基板も同様に昇温したが  $200^\circ\text{C}$  以下にとどまった。

### 3.4 RES法による炭素膜

RES法が炭素系化合物薄膜合成のための炭素供給源として有効か否かを判定する要素の1つは蒸発速度である。そこで、平滑な基板（シリコンウエハ）上に析出させた炭素膜の成長速度を測定した。析出膜の膜厚は干渉式膜厚計を用いて測定した。Fig. 33は、ビーム電流  $40 \text{ mA}$  で照射した場合の炭素膜成長速度とターゲット温度の関係を示す。イオン照射をしない場合は  $2100^\circ\text{C}$  まで加熱しても析出は認められなかった。図の常温付近でのレベルはスパッタ効果のみによる析出である。照射時の成長速度は温度が  $1000^\circ\text{C}$  近辺から増し始める。この増加分がRES効果による析出に対応する。RES効果は  $1700^\circ\text{C}$  辺りから顕著となり  $2100^\circ\text{C}$  ではスパッタに比べて約10倍の析出速度となった。実験槽の冷却ができない本装置ではターゲット加熱は  $2100^\circ\text{C}$  が限度であり、この成長速度は高速蒸発源としては不満が残る。しかし、Fig. 33の対基板温度

の成長速度増加の傾向からさらに  $100\sim 200^\circ\text{C}$  の温度上昇によってさらに  $5\sim 7$  倍の蒸発速度の向上が期待できる。この事を考慮すると、RES法は薄膜材料合成を目的とした炭素供給源として充分使用の可能性があると思われる。

炭素供給源の種類によって析出する炭素膜の性状が異なる可能性がある。レーザービーム照射やアーク放電による蒸発のような急激な温度上昇と擾乱を伴う方法では、蒸発粒子はターゲットの構造をもった多原子からなる粒子が多く含まれ、それらの方法による析出炭素膜も元の構造を多少なりとも引き継ぐ。特定の構造を持った炭素相膜を作る場合あるいは炭化物を合成する場合には、このようなターゲットの構造を受け継ぎしかも多原子からなる炭素粒子から合成を出発させるよりも、原子単位の粒子を用いた方がよいと思われる。RESによる蒸発粒子は単原子の割合が他の方法に比べて最も高いと言われる<sup>23)</sup>。そこで、RESによる析出膜の構造をラマンスペクトルによって調べた。

Fig. 34は、ターゲットグラファイト、スパッタ膜、 $1800^\circ\text{C}$ 加熱RES膜、 $2000^\circ\text{C}$ 加熱RES膜のラマンスペクトルである。スパッタ膜、RES膜ともにターゲットとは異なりブロードなピークで非晶質性の炭素のスペクトルである。スパッタ膜及びRES膜における  $1558 \text{ cm}^{-1}$  の鋭いピークはSi基板によるものである。詳細に検討するとスパッタ膜はブロードな単一ピークの形でi-カーボンとかイオン照射によって完全に非晶質化した炭素膜のスペクトルに似ている<sup>24)</sup>。一方、 $2000^\circ\text{C}$ 加熱RES膜は二つのピークからなりガラス状炭素と言われるものに似ており、スパッタ膜に比べてグラファイト対称性が増している。 $1800^\circ\text{C}$ 加熱RES膜のスペクトルは両者の中間的な形をしている。この析出炭素膜の変化はRES蒸発の効果を反映している可能性がある。この結果はRES蒸発粒子とスパッタ粒子に差異があることの結果と思われるが、実際の両粒子の差異や膜の構造に違いが出る過程についてはこれからの問題であり、他原子（例えばTi）と反応性など異なる観点からの実験も含めた更なる検討が必要と思われる。

Table 2 Actual ion beam current density for different ion gun conditions.

ion gun condition		actual ion beam curr. density
beam curr.	beam vol.	
20 mA	500 V	0.56 mA/cm <sup>2</sup>
30	750	2.5
40	1000	4.1

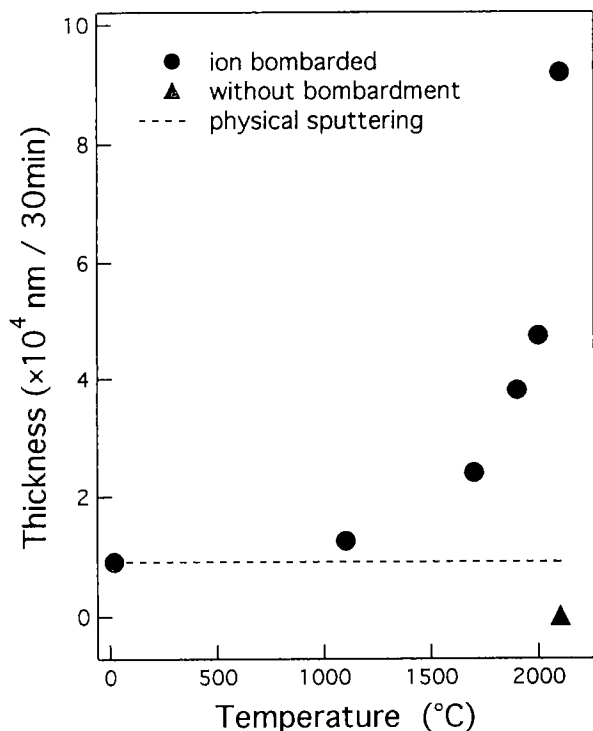


Fig. 33 Dependency of carbon film growth rate on target temperature.

### 3.5 結 言

RESによる蒸発を高速炭素供給源とするための基礎的研究として、試作したRES装置を用いて蒸発速度を測定した。その結果、ターゲット温度が1700℃近辺からRES効果が顕著となり2100℃では常温のスパッタに比べて約10倍の析出速度が得られた。析出速度のターゲット温度依存性からみて2200~2300℃で十分な蒸発速度を持った炭素供給源となる可能性があることが分かった。RES蒸発粒子の特異性による炭素析出膜の膜質への影響は、スパッタ膜に比べてグラファイト性の増加として観測されたが、これらのより詳細な検討のためには、更なる異なる視点も含む実験が必要である。

### 参考文献

1. I.T.Ritche, *Thin Solid Films*, **72** (1980) 65.
2. T.Shikama, H.Araki, M.Fujitsuka, H.Shinno and M.Okada, *Thin Solid Films*, **106** (1983) 185 ; J.E.

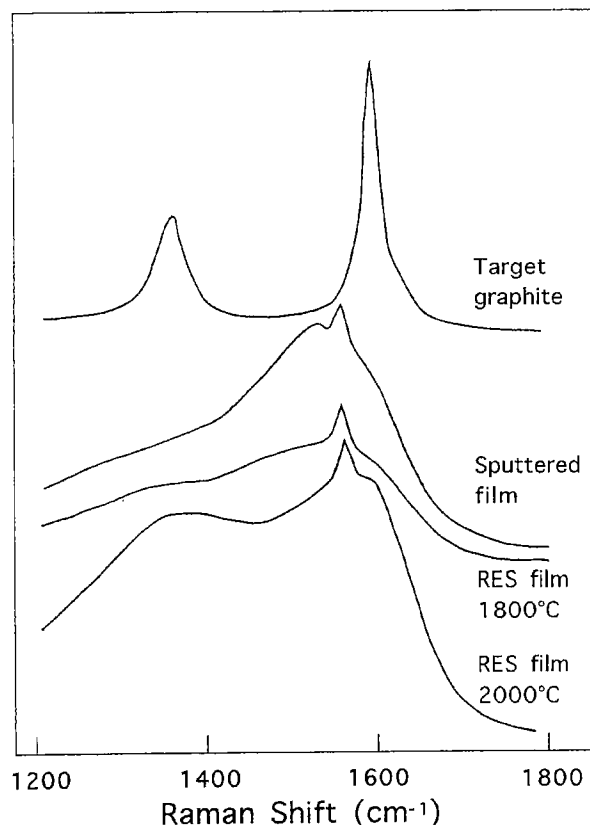


Fig. 34 Raman spectra of target graphite ribbon, sputter-deposited carbon film and RES carbon films.

Sundgren, B.O.Johansson and S.E.Karlson, *Thin Solid Films*, **80** (1981) 77.

3. A.Pan and J.E.Greene, *Thin Solid Films*, **78** (1981) 25.
4. W.R.Stowell et al., *Thin Solid Films*, **22** (1974) 111; H.J.Hill, G.Scheurmann and R.Lucariello, *Thin Solid Films*, **40** (1977) 217.
5. K.Oguri and T.Arai, *Thin Solid Films*, **186** (1990) L29.
6. R.F.Bunshah, R.Nimmagadda, W.Dunford, B.A.Movchan, A.V.Demchshin and N.A.Chursanov, *Thin Solid Films*, **54** (1978) 85; R.F.Bunshah and A.C.Raghuram, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9** (1972) 1385.
7. P.Sigmund, *Phys. Rev.*, **184** (1969) 383.
8. E.D.Storms, "The Refractory Carbides" (J.L.Margrave ed.: Refractory Materials vol 2), 9p (1967) Academic Press.
9. R.C. Weast ed., "Handbook of Chemistry and Physics: 65th ed.", F19 (1984-1985) CRC Press.
10. 文献8の11p.
11. F.Tuinstra and J.L.Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1126; M.Nakamizo, R.Kammerck and P.L.

- Walker, Jr, *Carbon*, **12** (1974) 259.
12. M.Nakamizo, R.Kammerck and P.L.Walker, Jr, *Carbon*, **12** (1974) 259.
13. F.Tuinstra and J.L.Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1126.
14. 大西, *歯科ジャーナル*, **25** (1987) 201.
15. 日本化学会編, 加藤, 青木, *化学総説: 医用材料の化学*, (1978) 111.
16. 山中, 渡辺, 小林, *続生化学実験講座 8*, 829 p (1987) 東京化学同人.
17. 中兼, *スパッタ蒸着により生成された生体無機材料の血液適合性に関する基礎的研究*, 39~43 p (1991) 北海道大学大学院工学研究科修士論文.
18. 田中, *医学・生物学領域の走査電子顕微鏡技術*, 1~19 p (1992) 講談社サイエンティフィック.
19. 三田村, *病態生理*, **4** (1985) 811
20. 日本真空技術株式会社編, *真空ハンドブック*, 276 p (1992) オーム社.
21. J. Roth and J. Bohdansky, *J. Nucl. Mater.*, **111** & **112** (1982) 775; V.Philipps, K.Flaskamp and E. Vietzke, *J.Nucl. Mater.*, **111** & **112** (1982) 781.
22. 高杉, 福田, 広畑, 日野, 山科, *炭素*, **No147** (1991) 80.
23. J.Roth and W.Moeller, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.*, **B7/8** (1985) 788.
24. R.B.Wright, R.Varma and D.M.Gruen, *J. Nucl. Mater.*, **63** (1976) 415.

#### 謝 辞

第II部の研究において、微小硬度の測定にご協力、ご指導を頂いた極限環境材料部機能制御研究室下川勝義主任研究官に感謝します。また、原子吸光の測定にご協力、ご指導を頂いた低温生物化学部物質分離研究室緒方敏夫主任研究官に感謝します。抗血栓性試験に関してご助言、ご指導を頂いた低温生物化学部生物化学研究室泉和雄主任研究官、扇谷悟主任研究官、および多くのご助言と討論をして頂いた北海道大学工学部生体工学科西村生哉助手に感謝いたします。

# Preparation of TiC/C Coating Composite by Magnetron Sputtering

Okio Nishimura, Katsumasa Yabe and Kazuhiko Tonooka

Nowadays, multifunctional modification is one of the most important methods in the surface modification technique. A coating material consisting of mixture of different chemical phases (called as multiphase-mixing structure:MPM) would be expected to give additively features which each component phase has originally. In this study we aimed to produce a coating composite which consists of two different chemical phases, namely carbon and titanium carbide. Titanium carbide has the nature of remarkable hardness and wear-resistance, whereas carbon has the nature of excellent chemical stability and bioinertness.

First we tried to prepare titanium carbide films in carbon excess region at various conditions by using a magnetron sputtering apparatus, in order to find a possibility of preparation of MPM material and to seek the most probable reaction condition. It is evidently recognized that structure of films changes between C/Ti atomic ratios of 1.35 and 2.2. In a lower atomic ratio than 1.35 the excess carbon atoms exist interstitially in the TiC crystal. Otherwise in a higher atomic ratio than 2.2 the excess carbon separates as an amorphous carbon phase. In the latter case the material is a mixture of small grains of carbon and titanium carbide, corresponding to the MPM.

Next we tested hardness, corrosion resistance and antithrombogenic nature of the MPM films, in order to evaluate possibilities for use of a prominent corrosion resistant and/or wear resistant material and a stable biomaterial. The Knoop hardness of the deposited films is about 2800 (kgf/mm<sup>2</sup>) at a C/Ti atomic ratio near 1, decreases with increase of C/Ti atomic ratio and becomes constant at an atomic ratio above about 2. Then the multiphase material with a C/Ti atomic ratio above 2, has Knoop hardness of 1500-1000 comparable to that of alumina.

Solubility of Ti in the films in the 15% nitric acid solution decreases with increase of carbon content in the films. In the case of titanium in the film with C/Ti atomic ratio of 1.35 dissolved 400 times faster than with that in the film with atomic ratio of 2.2. This result shows that the carbon excess TiC<sub>x</sub> (MPM) film may

be used as a superior corrosion resistant and wear resistant material. Such a high corrosion resistivity is considered to come from the physical effect that dissolved Ti mass transfer by diffusion is disturbed by a skeleton structure of carbon in the MPM film. It is confirmed that a film deposited at lower substrate temperatures would be preferred to for the corrosion resistant material, because in the lower temperature crystal grains of each phase would not be grown and therefore channel size of the skeleton structure would be small.

From the results of an in-vitro test (observation of number and deformation of the platelets sticking to different sample surfaces), it is found that the excess carbon TiC<sub>x</sub> showed an antithrombogenic feature equivalent to graphite.

At the end of the study we examined enhanced deposition rate of carbon film by RES, which is expected as an useful method for high rate carbon atom supply. It is confirmed that the evaporation rate at the target temperature of 2100°C is about ten times larger than ordinal physical sputtering rate. The RES method is found to be possibly of an effective carbon source for producing carbonaceous film materials.

---

---

# 北海道工業技術研究所報告

第66号

平成 8 年 1 月

発行 工業技術院北海道工業技術研究所

〒062 札幌市豊平区月寒東 2 条17丁目 2 番 1 号

☎ 011(857)8400(ダイヤルイン)

FAX 011(857)8900

---

---

