

合成樹脂の炭化に関する研究

——ジビニル系ならびに複素5員環系樹脂の炭化——

細川 健次

Carbonization of Synthetic Resins

—Divinyl Polymers and Five-Membered Heterocyclic Resins—

KENJI HOSOKAWA

The present report is to study the thermal-stability of the various synthetic resins prepared from divinyl polymers and five-membered heterocyclic compounds. Oxidized pure-divinyl benzene polymer (DVBP) was proved to show the most excellent thermal-stability of all. Each resin was carbonized at heat treatment temperature range 300–2300°C. X-ray diffraction patterns of the carbons were checked to examine graphitization characters. Among the divinyl groups, the carbon derived from DVBP was found to exhibit typical non-graphitizing characters and the carbons derived from divinyl ether and divinyl sulfone polymers were found to exhibit graphitizing characters. Among the five-membered heterocyclic resins, the carbons derived from furfural, furfuryl alcohol and furan resins were found to exhibit non-graphitizing characters and the carbons derived from cocondensed pyrrole resins were found to exhibit graphitizing characters.

1. 緒 論

合成樹脂の炭化に関する研究は新しい炭素材料開発の目的で、あるいは炭化、黒鉛化の機構を解明する目的で行なわれて来た。合成樹脂を炭化して得られる炭化物(カーボン)は塩化ビニルその他数種の樹脂を除いていわゆる難黒鉛化性を示す。これら難黒鉛化性炭素(non-graphitizing carbon または hard carbon と称されるが、著者はハードカーボンと称する。)は各種の名称があり、その数も5指を越える¹⁻⁷⁾。

しかしこれらのハードカーボンの本質についてはまだ知りつくされたとは云い難い。著者は原料樹脂の持つ化学構造が、炭化して得られるカーボンの性質にどのように関係するかを明らかにしたい、と考へて本研究を行なった。本報ではビニル樹脂3種と複素5員環構造を有する樹脂10種をそれぞれ合成し、それらの樹脂の炭化過程における熱安定性を検討した。また炭化して得られたカーボンの X 線回折の結果について報告する。

2. 実 験

2-1 ジビニル系樹脂の調製と性状

2-1-1 ジビニルベンゼン樹脂

市販ジビニルベンゼンをガスクロマトグラフで分析したとき、初めに留出する2個のピークはエチルビニルベンゼンであり、後に留出する2個のピークはジビニルベンゼン(以下 DVB と略称)である。ピークの面積から DVB 濃度は 55% である。この DVB に 1% のハイドロキノンを加えて、10~15 torr で残留液が全量の 45% になるまで精留し、更に残留液を 10 torr で蒸留して DVB 純度 96% のものを得た。(これを精-DVB とし、原料を粗-DVB と称する。)粗ならびに精-DVB を原料として Winslow⁸⁾ の記載に従ってベンゾイルペルオキシド(BPO)を開始剤としてけん濁重合させ、それぞれに得られるポリマーを粗-DVBP, 精-DVBP と名付けた。いずれも収率95%(重量)以上で直径数 mm の球状物が得られたが、これを破砕して 60~100 メッシュの粉末として、空気

Table 1. Ultimate analysis of air-oxidized crude-DVBP

Samples*	C (%)	H (%)	O (diff. %)
250 — 1	85.4	6.9	7.7
— 3	82.5	6.7	10.9
—15	74.6	4.7	20.7
—30	72.3	4.3	23.4
270 —10	77.0	4.8	18.2
290 —10	74.6	3.7	21.7

* Air oxidation temperature °C, —oxidation time hr.

気流中で 250~290°C で 1~3 hr 空気酸化した。

Table 1 に粗-DVBP-空気酸化物の元素組成を示す。

2-1-2 ジビニルエーテル樹脂

市販 $\beta\beta'$ -ジクロロジエチルエーテルをトリエタノールアミンに溶解させ、KOH を加えて加熱し、約 40°C に保温した還流冷却器の頂部より留出する部分を集め、これを精留して 28~32°C の留分をとった。このものはガスクロ分析によりジビニルエーテル (DVE) 96% を含んでいた。この DVE を約 5% の BPO とともに硬質ガラス管中に封じ、85~95°C で 4 hr 加熱して塊重合させた。得られた樹脂は無色透明で、常温で固体であった。

2-1-3 ジビニルスルホン樹脂

市販特級試薬ジビニルスルホン (DVS) をを原料として DVEP の場合と同様にして重合させた。得られたポリマーの外観は DVEP と同様であった。

2-2 複素 5 員環系樹脂

Table 2 にフルフラール (FR と略称) あるいはフルフリアルコール (FA と略称) に各種の化合物を加え、塩酸を触媒として共縮合させ、180°C で硬化した物について配合比、歩留りを示した。これらの縮合反応は Sorenson, Campbell¹¹⁾ の記載に準じて行なった。

2-3 熱天秤分析

トーションバランス式熱天秤 (実感量 0.1 mg) を用い、100~200 mg の試料を使って常温より 800°C まで窒素雰囲気中で熱分解状況を観察した。昇温速度は 5°C/min とした。

2-4 カーボンの調製

熱処理温度 (Heat Treatment Temperature 以下 HTT と略す) 1200°C までは半透明石英管に入れた試料をカンタル線電気炉で、1500°C までは試料をアルミナ製ボートに入れ高アルミナ製耐熱管 (HB 管) に納めてシリコニット電気炉で、1800°C と 2300°C の場合は黒鉛製ボートに入れ黒鉛タンマン炉で炭化した。いずれの場合でも系内を窒素で置換したのち、窒素の送入を止め水封した。HTT 1200°C までは電位差計式自動温度昇温装置を用い 5°C/min の昇温速度で昇温させ、HTT 1500°C までは手動で前記昇温速度に準じて昇温させ、それぞれ所定温度で 1 時間保持しタンマン炉の場合は常温から 1800°C または 2300°C までの昇温所要時間はそれぞれ 5 min と 10min であったが、その後所定温度で 30 min 保持した。炭化後は窒素雰囲気中で常温になるまで放冷し、その後と

Table 2. Preparing of synthetic resins.

Components	Mixing ratio (mole)	Resin yield (weight %)	2300°C HT* Carbon yield (weight %)
Furfural			
Furfural-Furan	1 : 1	35.5	49
Furfural-Pyrrole	1 : 1	58.5	59
Furfural-Phenol	1 : 1	27.0	48
Furfural-Carbazole	1 : 1	53.5	51
Furfuryl alcohol			
Furfuryl alcohol-Furan	1 : 1	39.4	41
Furfuryl alcohol-Pyrrole	1 : 1	58.4	35
Furfuryl alcohol-Phenol	1 : 1	48.0	35
Furfuryl alcohol	—	48.5	29
Three components			
Furfural-Furan-Pyrrole	1 : 1 : 1	58.7	41
Furfural-Furan-Tiophene	1 : 1 : 1	37.5	29

*HT: Heat Treatment

り出して試料とした。なお、1300°C 以上で炭化する場合には、いずれもあらかじめ 900°C で炭化したものを使った。

2-5 X線回折

自記 GX 型 X線回折装置を使用し、以下の条件で測定後の面間隔 $d_{(002)}$ 、結晶子の大きさ L_c, L_a の算出は赤松、高橋¹³⁾ の方法に準じて計算した。Table 4 で取扱う黒鉛化の進んだ数種の試料については学振法¹⁴⁾ の規定に従って測定し、所定の方法で計算した。

X線電圧	35KV	GM 検出管電圧	1500 V
X線電流	15 mA	Range	500 cps
対陰極	CuK α	Time Const.	5 sec
スリット巾		走査角度	60°~15° (2 θ)
第1	0.3~3 mm	走査速度	2°/min
第2	2 mm	チャート紙速度	
第3	0.1 mm		1cm/min

3. 実験結果

3-1 カーボン収量

DVB系樹脂と DVEP の 800°C までの熱分解状況を熱天秤を用いて分析した結果を Fig. 1 に示した。ここで精 DVBP・空気酸化物が、カーボン収率、熱安定性ともいちばん良い結果を示した。しかし Winslow ら¹⁰⁾ が Trivinyl Benzene Polymer (TVBP): 純度 100%, を用いたときの収率には及ばなかった。DVEP の分解温度は DVBP よりも低く、カーボン収率もあまり良くなかった。

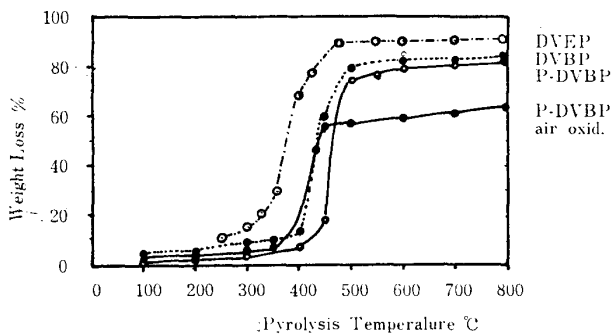


Fig. 1. Weight-loss patterns of various divinyl polymers with pyrolysis temperature.

粗-DVBP を種々の酸化温度、時間で空気酸化した樹脂を 400°~1500°C で 2.4 の方法で炭化したときのカーボン収率の HTT に対する変化を Fig. 2 に示した。目黒ら⁶⁾ は 800°C までの HTT について検討しているが、著者は温度範囲をより高い点まで試みた。熱処理による重量変化は、一般的には 600°C 以上で

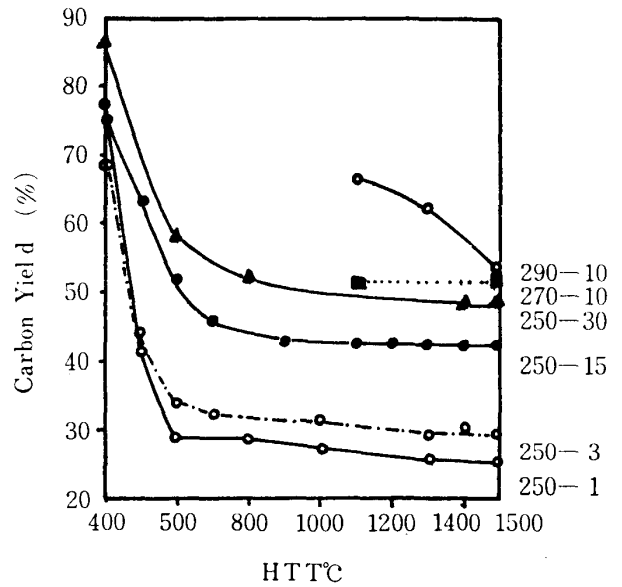


Fig. 2. Yield of DVBP carbons with HTT.

小さくなる。600°C~800°C の間の変化は、空気酸化の程度が大きくなるほど大であった。また HTT 1500°C におけるカーボン収率も、空気酸化の程度が大なるほど高い。これらの結果は、空気酸化の程度と熱安定性がほぼ比例関係にあることを示している。このことは著者が先に示した DVBP カーボンの湿式酸化性¹²⁾ にも明確にあらわれている。HTT 1500°C ま

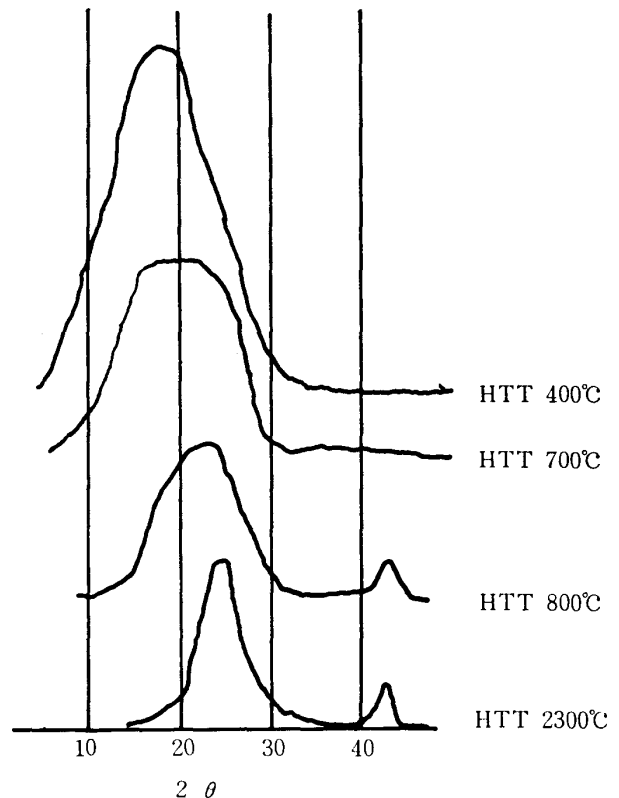


Fig. 3. X-ray diffraction profiles of various heat treated DVBP carbons.

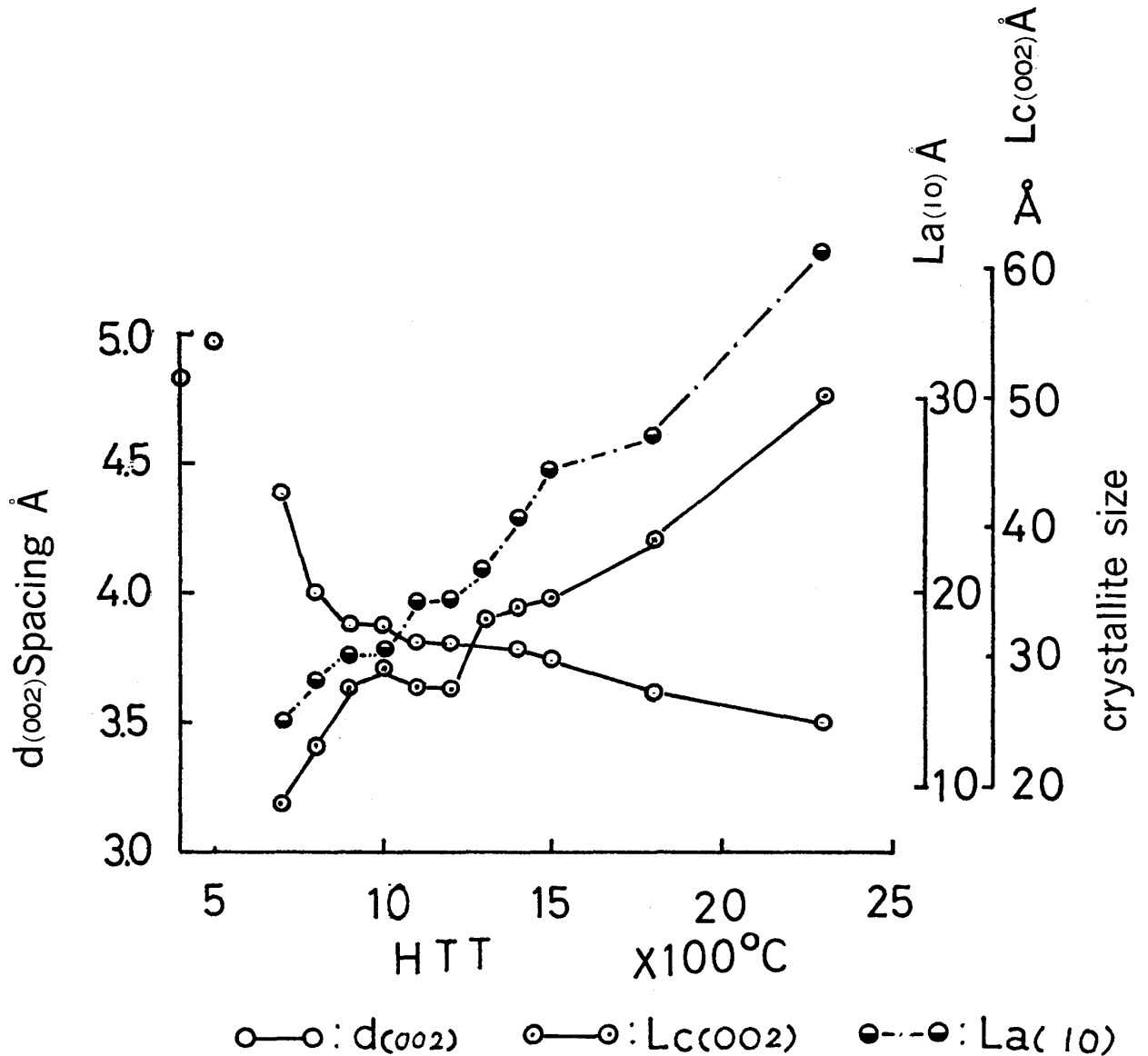


Fig. 4. Changes of $d(002)$ spacing, crystallite size $L_c(002)$ and $L_a(10)$ of DVBP carbons with HTT.

でのカーボンでは空気酸化の程度が大きいほど湿式酸化反応性は低い。Table 1 に示したように、粗-DVBP-70-10。(最初の数字は酸化温度を示し、次の数字は酸化時間を示す。)と粗-DVBP-290-10。はいずれも粗-DVBP-250-30より酸素含量は小さいが、前2者の方がカーボン収率は大きい。このように収率は酸素含量のみに支配されるのではなく、酸化温度にも影響されることが判った。

Table 2 の右欄に5員環樹脂の HTT 2300°C カーボンの収率も合せて示した。

3-2 カーボンの X 線回折

3-2-1 ジビニル系樹脂カーボン

DVBP カーボンについて Winslow ら^{9,10)} Kipling ら¹⁵⁾、目黒ら⁶⁾ がそれぞれ X 線回折の結果から難黒鉛化性であると報告している。著者は HTT 範囲を 2300°C まで広げ、各種のジビニル系樹脂のカーボン

についての X 線回折の結果を得た。Fig. 3 に粗-DVBP-250-15 から得たカーボンの X 線回折プロファイルを示した。Fig. 4 には同じカーボンの面間隔 $d(002)$ 、結晶子の大きさ $L_c(002)$ および $L_a(10)$ を HTT に対してプロットしたものを示した。Fig. 5 には HTT 1000°C 以上の各樹脂カーボンの $d(002)$ 、 $L_c(002)$ 、 $L_a(10)$ の変化を HTT 対したものを示し、黒鉛化性を比較してみた。また目黒ら⁶⁾は、DVBP カーボンの $d(002)$ は 600°~700°C で急に階段状に変化したと報告しているのに反し、著者の結果では 600°~1000°C の $d(002)$ の値は漸次小さくなって行った。このことは著者の示した湿式酸化反応性¹²⁾ の HTT に対する 1000°C までの推移によく対応する。Fig. 5 にみられるように、DVSP カーボンは易黒性を示した。図示しなかったが、HTT 1000°C DVBP カーボンは $d(002)$ の値 3.590Å で易黒鉛化性の部類に入ると判断

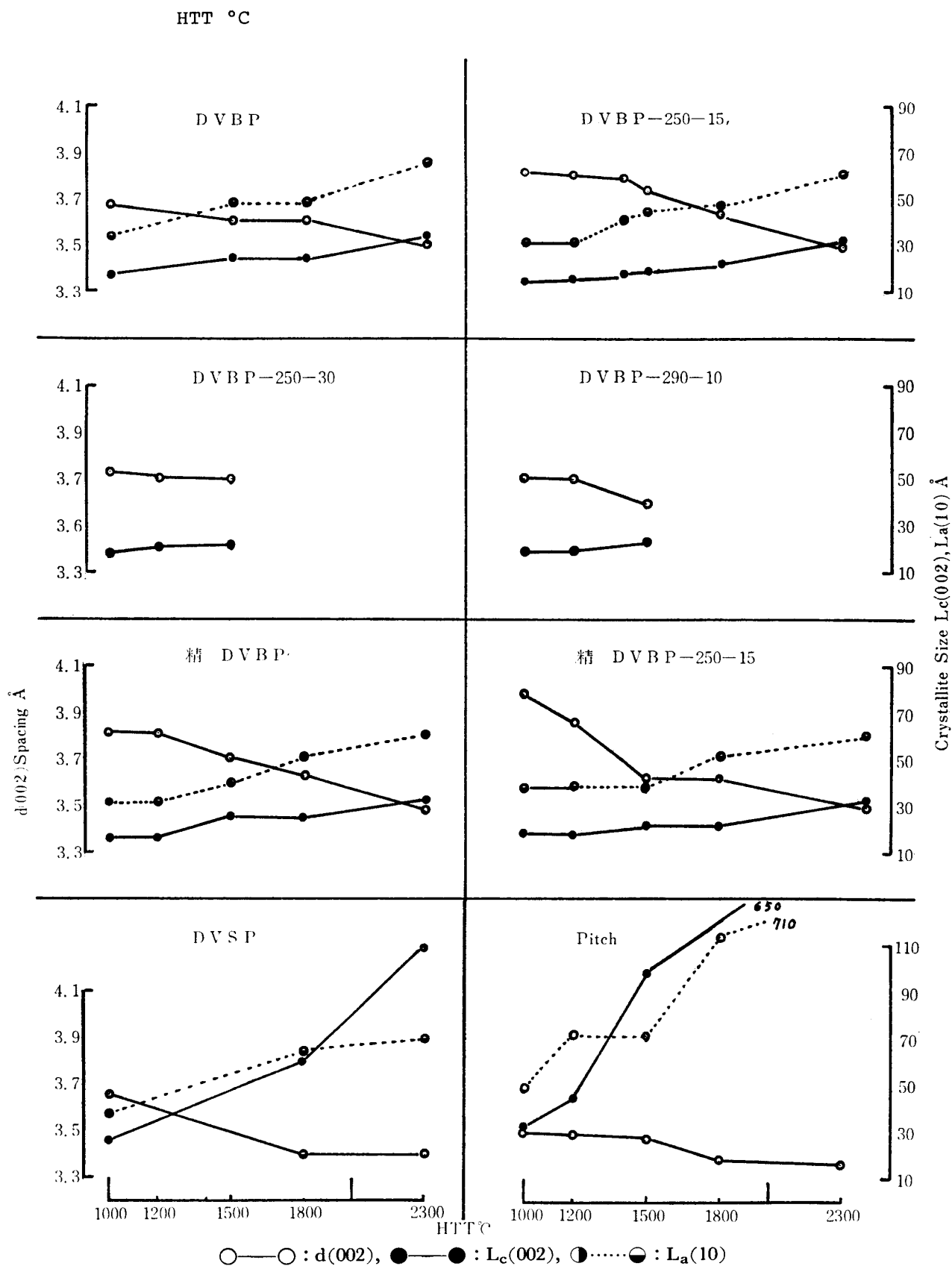


Fig. 5. Changes of d(002) spacing, crystallite size L_c(002) and L_a(10) of various DVBP carbons with HTT.

される。この図の右下段に易黒鉛化性原料の代表例としてピッチの値を示してある。これらの DVBP カー

ボンの場合は、空気酸化の効果は X 線回折では顕著にあらわれなかった。HTT の上昇にともなって

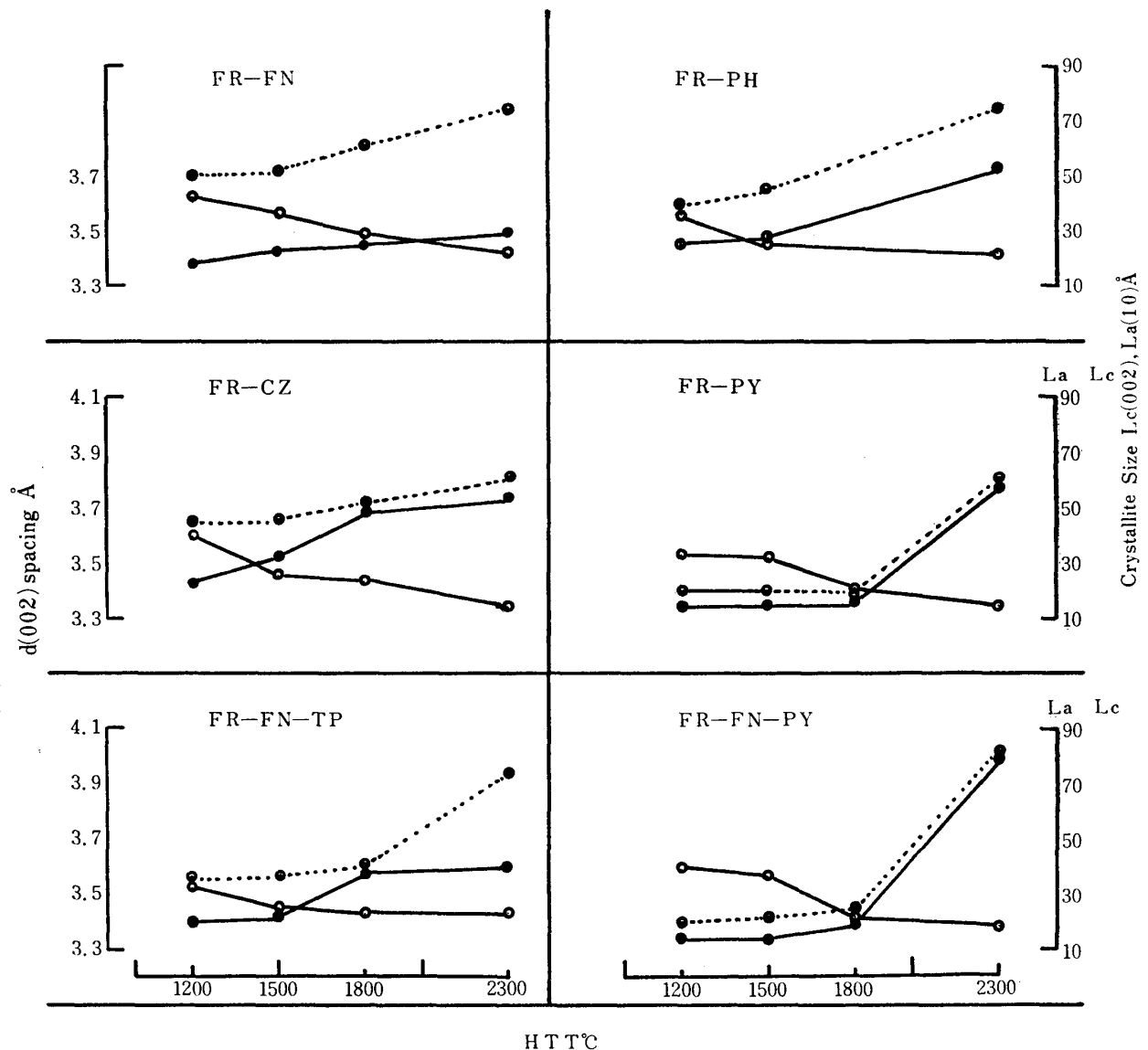


Fig. 6. Changes of $d(002)$ spacing, crystallite size $L_c(002)$ and $L_a(10)$ of FR-resin carbons with HTT.

$d(002)$ L_c , L_a の値が漸次黒鉛の値に近づく状況は先に本田ら^{4,5,16)} がアセトン・フルフラール樹脂カーボンやフェノール・ホルマリン樹脂カーボンなどの難黒鉛化性原料で示した傾向と一致する。

3-2-2 複素5員環系樹脂カーボン

FR系樹脂6種ならびにFA系樹脂4種より得たカーボンのX線回折の結果をHTTに対してプロットしたものを、Fig. 6, Fig. 7に示した。この場合も縦軸に $d(002)$, L_c , L_a をとった。

HTT 2300°Cカーボンで、相互の難黒鉛化性を比較すると、FR系のものの方がFA系のものより難黒鉛化性であるように思われる。しかしDVB系と比べると著者の結果では5員環樹脂の方が難黒鉛化性は小さい傾向にある。FR-FN(フラン:FNと略称)樹脂カーボンは難黒鉛化性が大きく、DVB系と同等で

あった。ピロール(PYと略称)を共縮合させた樹脂カーボンは全て易黒鉛化性を示した。これらPYを共縮合樹脂カーボン(HTT:2300°C)について学振法¹⁴⁾にもとずいて測定した結果をTable 3にまとめた。

4. 考 察

ハードカーボンを与える原料であるDVBについて、モノマー濃度を高め、炭化の前処理として空気酸化し、その酸化温度、時間を変えるなど架橋密度を高める試みをしたが、難黒鉛化性を大きく変化させることは出来なかった。Fitzerら¹⁷⁾も架橋により本来の難黒鉛化性を変えることは出来なかったと報告している。また、大内¹⁹⁾もフェノール・フォルムアルデヒド樹脂で同様の結果を得ている。DVBPの場合は、

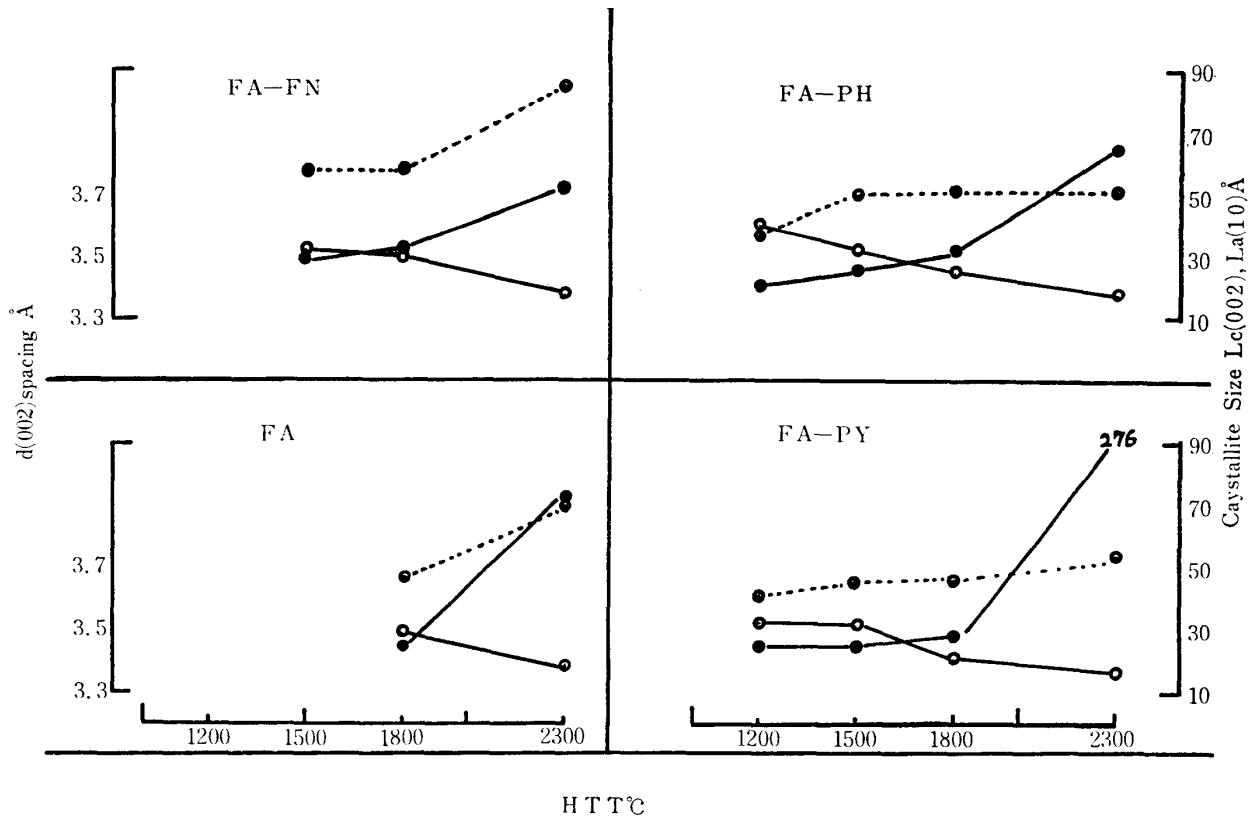


Fig. 7. Changes of d(002) spacing, crystallite size $L_c(002)$ and $L_a(10)$ of FA-resin carbon with HTT.

Table 3. Crystallographic data for graphitized furfural-pyrrole resin carbons. HTT at 2300°C

Resin Carbons*	Crystallite spacing Å			Crystallite size Å	
	002	004	100	$L_c(002)$	$L_a(100)$
FR-FN-PY	6.777	6.757	2.465	350	343
FR-PY	6.777	6.792	2.463	246	257
FA-PY	6.802	—	—	276	—
Pitch	6.777	6.676	2.460	650	710

*Furfural resin: FR Furan resin: FN Pyrrole resin: PY Furfuryl alcohol resin: FA

炭化の過程で, Kipling ら¹⁵⁾ の云う溶融の過程を通らず, いわゆる固相炭化¹⁸⁾ で反応が進むので, 炭化初期に作られた構造が難黒鉛化性を決め, この場合の架橋の補強はそれをより強固にするのに役立っているものと思われる。

DVEP, DVSP のカーボンが易黒鉛化性を示したことは, これら樹脂の構造が線状で, それぞれ炭化初期に切断され, 溶融の過程を通して説明出来る。

複素5員環系樹脂については, FR 系と FA 系樹脂がいずれもハードカーボンを与えると山田²⁾, Fitzer¹⁷⁾ は報告している。著者はさらに多くの組み合わせを試み, その結果を確認するとともに, 少しではあ

るが FR 系の方がカーボン収率も難黒鉛化性もまざっていると云う結果を得た。

PY を共縮合させた樹脂カーボンが易黒鉛化性を示したことについては, 大谷¹⁸⁾が環中に異種原子が存在すると酸化を受け易いとしていることから, 炭化初期に PY の環が開くのではなかろうかと考えている。同じフェノール系樹脂でも, 3-5ジメチルフェノールホルマリン樹脂は易黒鉛化性²⁰⁾ であり, 樹脂を合成する条件によって黒鉛化性が変化すると報告されているので, PY を含む樹脂カーボンが易黒鉛化性を示すことは十分考えられることである。

5. ま と め

各種のジビニル系樹脂，複素5員環系樹脂を合成して，その熱安定性を比較した．精-DVBP 空気酸化物が最良の熱安定を示した．またそれらの樹脂を 300~2300°C の HTT でカーボンを調製し，X 線回折で黒鉛化性を比較検討した．ジビニル系では，DVBP が典型的な難黒鉛化性を示し，DVEP, DVSP は易黒鉛化性を示した．複素5員環系では，FR, FA, FN を組合せた樹脂が難黒鉛化性を示し，PY を共縮合させた樹脂は易黒鉛化性を示した．

6. 謝 辞

本研究について，御指導いただいた京都大学工学部，武上善信教授，関西大学工学部，横川親雄教授，タンマン炉使用に多大の御尽力いただいた京都大学原子エネルギー研究所，水谷保男博士に深く感謝致します．

(1978年7月27日受理)

文 献

- 1) 水島三和，岡田 純共著「炭素材料」P. 69共立出版 (1970)
- 2) 山田恵彦「新しい工業材料の科学・炭素と黒鉛製品」P. 265 金原出版
- 3) British PAT 860342 (1961), 1024971 (1966)
- 4) 本田英昌，真田雄三，古田 毅，寺西春夫，「炭素」No. 46, 2 (1966)
- 5) 本田英昌，豊田貞治，小林和夫，菅原幸子，寺西春夫，「炭素」No. 47, 8 (1966)
- 6) 目黒謙次郎，小西真純，林 剛，工化誌 **70**, 249 (1967)
- 7) 進藤昭男「高分子の耐熱性」P. 241 神戸広太郎編 培風館 (1070)
- 8) F.H. Winslow, W. Matreyek, Ind. Eng. Chem. **43**, 1108 (1958)
- 9) F.H. Winslow, W.O. Baker, N.R. Page, W. Matreyek, J. Polymer Sci. **16**, 101 (1955)
- 10) F.H. Winslow, W. Matreyek, J. Polymer Sci. **22**, 315 (1965)
- 11) W.R. Sorenson, T.W. Compbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry" (1961) John Wiley, New York
- 12) 細川健次，京都府立大学学術報告 理学，生活科学 **18**, 1 (1967)
- 13) 赤松秀雄，高橋 浩「実験化学講座」4. 固体物理化学 P. 211 日本化学会編 丸善 (1956)
- 14) 学振法「炭素」No. 36, 25 (1963)
- 15) J.J. Kipling, J.N. Sherwood, P.V. Shooter, N.R. Thompson, Carbon **6**, 359 (1968)
- 16) K. Kobayashi, S. Sugawara, T. Toyoda, H. Honda, Carbon **6**, 389 (1968)
- 17) E. Fitzer, W. Shafer, S. Yamada, Carbon **7**, 643 (1969)
E. Fitzer, K. Mueller, W. Schafer, "Chemistry and Physics of Carbon" **7**, 279 (1971) Marcel Dekker Inc., New York.
- 18) 大谷杉郎，「石油学会誌」**18**, 606, 699, 7696, (1975)
- 19) K. Ouchi, Carbon **7**, 279 (1966)
- 20) 山下安正，大内公耳，白石 稔「炭素」No. 82 102 (1975)