

ガラス状炭素前駆体としてのパラフェニルフェノール/ テレフタルアルデヒド樹脂の炭素化

Carbonization of p-Phenylphenol-Terephthalaldehyde Resin for Glassy Carbon

広畑 健*

Takeshi Hirohata

(2002年7月23日 受理)

Carbonization process was studied for manufacturing glassy carbon from resin. Fourteen kinds of polycondensed resins having different chemical structure were prepared and examined as a precursor for glassy carbon. It was found that p-phenylphenol-terephthalaldehyde resin could be carbonized in the shortest time among the other kinds of resins up to 1000 °C in an argon atmosphere. Results of the thermogravimetric analysis and dynamic viscoelastic spectrometer showed that maximum weight-loss rate, char yield, initial degradation temperature, cross-linking density and cross-linking size of resin structures were important parameters for the shortest carbonization time without causing any cracks in resin moldings during the carbonization process.

キーワード：ガラス状炭素、縮合系樹脂、熱分解速度、網目鎖密度、短時間焼成、残炭率、架橋点

1. まえがき

フェノール樹脂やフラン樹脂を炭化するとガラス状炭素といわれる難黒鉛化性の炭素材料が得られる。ガラス状炭素は高硬度、気液不透過性、低密度、高電気比抵抗の性質を有し、耐磨耗性に優れ、低化学反応性のため各種工業材料として用いられているが、形状の小さなものに限られ加工性も悪い。また焼成に長時間を要するため生産コストが高くなる。このため短時間で焼成が可能な製造技術の開発が課題となっている¹⁾。

炭素材料用の樹脂の構造と焼成速度との関係については重要な問題であるにもかかわらず、その報告は少ない。

本研究では焼成時間と樹脂構造との関係を知るために各種芳香族化合物を原料とする樹脂を合成し、焼成に関連する物性について調べた。

*材料技術部 無機新素材グループ

2. 実験

(1) 各種樹脂の合成

樹脂骨格の主体となる核としてフェノール(Ph)、ベンゼン(BZ)、ヒドロキノン(HQ)、ビスフェノールF(BPF)、トリフェニルホスフェート(TPP)、ナフタレン(NA)、*o*-,*m*-,*p*-の3種のフェニルフェノール(*o*-PP, *m*-PP, *p*-PP)を用いた。これらを樹脂化するための架橋剤はホルムアルデヒド(F)、パラキシレングリコール(PXG)、パラキシレンジクロライド(PXD)、ベンズアルデヒド(BA)、テレフタルアルデヒド(TPA)を使用し種々の樹脂を合成した²⁾⁻⁴⁾。

また、ポリパラフェニレン樹脂(PPP)は、Kobasic法で合成した⁵⁾。

(2) 分解開始温度、最大減量速度、残炭率、細孔分布、架橋密度、分解可溶化時間、架橋位置、元素分析

分解開始温度、最大減量速度、残炭率の測定には、

熱重量分析装置（セイコー電子工業（株）製 TG-DTA 同時測定装置）を用い、昇温速度 10°C/min、窒素ガス流量 200ml/min の条件下で室温から 1000°Cまで測定した。試料は硬化した樹脂を 60~145 メッシュに粉碎したものをを用いた。

細孔分布は水銀ポロシメータ（湯浅アイオニクス社製水銀圧入式細孔分布測定装置）を用いて 2000bar までの圧力をかけて測定した。

架橋密度の測定は、動的粘弾性装置（セイコー電子工業（株）製 DMS110 型）を用いて昇温速度 2°C/min、窒素ガス流量 160ml/min の雰囲気下で室温から 400°Cまで測定した。試料は 50×3×1mm の形状で、スパン 20mm の曲げ試験法で測定した。

分解可溶化時間の測定は、樹脂を 60~145 メッシュに粉碎した試料 20.0mg を 200°Cで 30 分熱処理した後、11.1%濃硫酸を含むフェノール 10cc に分散させ、166~167°Cのオイルバス中で分解可溶化して液が透明になるまでの時間を求めた。

各種樹脂の元素分析は柳本社製CHNOコーダーを用いて測定した。

赤外線吸収スペクトルは、パーキンエルマー社製 1720 型を用いて KBr 錠剤法で測定した。

(3) 焼成

焼成前処理として樹脂成形物（25×20×3mm）を空气中で 250°Cまで加熱した（エアレーション）。エアレーションプログラム(A~D)を表 1 に示す。

エアレーションの後、環状炉中、アルゴン雰囲気下で表 2 の昇温プログラム(L~S)により 1000°Cまで焼成した。

焼成した試料を 800°Cまで 2 時間かけて降温した後、室温まで自然冷却した。

表 1 エアレーションプログラム

Table1 Aeration program

| program temperature(°C) | time(hr) | | | |
|----------------------------|----------|---|-----|-----|
| | A | B | C | D |
| RT-150 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 150-250 | 20 | 1 | 0.7 | 0.5 |
| 250 | 1 | 1 | 1 | 0.5 |
| total | 23 | 4 | 3.7 | 3 |

表 2 焼成プログラム

Table2 Carbonization program

| program temperature(°C) | L | O | P | Q | R | S |
|----------------------------|----------|-----|-----|----|----|----|
| | time(hr) | | | | | |
| RT-150 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| 150-250 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| 250-350 | 30 | 16 | 11 | 12 | 4 | 2 |
| 350-500 | 45 | 24 | 34 | 18 | 15 | 10 |
| 500-800 | 60 | 60 | 40 | 30 | 15 | 10 |
| 800-1000 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 5 |
| 1000 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| total | 150 | 115 | 100 | 75 | 47 | 30 |

3. 結果および考察

(1) 熱重量分析(TGA)による炭素材料用樹脂の選定

理想的な炭素材料用樹脂としては、クラック防止の観点から焼成時の熱分解ガスの急激な発生が少ないこと、残炭率が高いこと、成形が容易なこと、などが望ましい。

表3は、TGA曲線から5%熱分解したときの温度(Td)、最大減量速度(MLR)、900°Cにおける残炭率(CY)を求めたものである。

熱分解開始温度は、5%熱分解時の温度とした。焼成時にはこの温度まで昇温速度を考慮せずに昇温可能なことが予想される。

最大減量速度は、その値が小さいほど急激な熱分解が起こりにくいことを示している。すなわち炭化過程において、熱分解ガスの発生を原因とするクラックが生じにくいと考えられる。この値が大きいと昇温速度を小さくして焼成しなければならず焼成時間が長くなる。

残炭率は収率を表し、この値は高い方が望ましい。

表3で、パラキシレングリコール(PXG)で架橋させた樹脂は、すべてフェノールホルムアルデヒド樹脂(Ph/F)と比べて耐熱性は高いが、最大減量速度が大きく熱分解が急激に起こることを示している。また残炭率も低いことから炭素材料用樹脂として不適と考えられる。

表3から、汎用フェノール樹脂(Ph/F)を基準にすると最大減量速度が3%/min以下で、かつ残炭率が60%以上のものが炭素材料用樹脂として望ましいと思われる。しかし、この条件を満たしてもポリパラフェニレン樹脂(PPP)では流れ性が高温時にもほとんど無いため成形がむずかしく炭素材料の分野においても

工業的にはあまり用いられていない。したがって、PPP 樹脂を除いたフェノールホルムアルデヒド樹脂(Ph/F)、フェノールベンズアルデヒド樹脂(Ph/BA)、フェノールテレフタルアルデヒド樹脂(Ph/TPA)、パラフェニルフェノールテレフタルアルデヒド樹脂(p-PP/TPA)の4種の樹脂を対象にして以後の実験を行なった。

表3 熱重量分析による5%熱分解時の温度Td(°C)、最大減量速度MLR(%/min)、残炭率CY(%)

Table-3 Temperature at 5% weight loss(Td),maximum weight loss rate(MLR),and char yield(CY) of different kinds of resins by means of thermogravimetric analysis

| resin | Td(°C) | MLR(%/min) | CY(% at 900°C) |
|---------|--------|------------|----------------|
| Ph/F | 263 | 2.27 | 63.0 |
| Ph/BA | 320 | 2.44 | 65.8 |
| Ph/TPA | 417 | 1.67 | 69.5 |
| Ph/PXG | 444 | 8.53 | 50.2 |
| HQ/PXG | 418 | 7.88 | 58.0 |
| NA/PXG | 503 | 28.1 | 35.3 |
| PPP/PXG | 465 | 13.0 | 46.6 |
| OPP/PXG | 34 | 13.0 | 30.3 |
| MPP/PXG | 462 | 14.8 | 33.2 |
| TPP/PXG | 332 | 7.80 | 45.5 |
| BZ/PXD | 362 | 5.11 | 45.7 |
| PPP/TPA | 306 | 1.49 | 62.3 |
| BPF/TPA | 186 | 1.62 | 55.4 |
| PPP | 662 | 1.22 | 83.8 |

(2) 焼成

樹脂の炭素化には、加熱による軟化を防ぐために前処理としてエアレーション工程が必要とされる⁶⁾。

表1のエアレーションプログラムAでは、上記4種の樹脂全てにクラックが観察されなかったが、B,C,Dのエアレーションプログラムでは、Ph/F樹脂のみにクラックが観察された。従って、以後の焼成前段階におけるエアレーション工程ではPh/F樹脂はプログラムA、Ph/BA、Ph/TPA、p-PP/TPAの3種の樹脂では最短時間であるプログラムDで行なった。

焼成工程においては、表2のプログラムLでは、4種の樹脂のうちPh/TPA樹脂のみにクラックが観察された。同様にプログラムOではPh/F樹脂、プログラムPではPh/BA樹脂にクラックが生じた。p-PP/TPA樹脂は、プログラムQ,R,Sでも焼成できたが、焼成時間を22時間にするとクラックが生じた。

(3) 各焼成温度における元素分析、残存重量

表4に各焼成温度における元素分析および残存重量を示す。炭素含有量は、樹脂の焼成前ではp-PP/TPA樹脂の方がPh/F樹脂よりも多いが、1000°C焼成後の残炭率はPh/F樹脂が69%に対し、p-PP/TPA樹脂では65%と4%小さくなっている。これはp-PP/TPA樹脂の場合、400°Cでの減少率が大きいことから、この段階における低分子オリゴマーの揮散が原因と考えられる。またp-PP/TPA樹脂においては、短時間焼成(S)では長時間焼成(L)に比べて残炭率が低くなることがわかった。すなわち焼成を速くするとオリゴマーおよび低分子熱分解物の揮散が促進されることを示している。

表4 炭化温度と元素分析および残炭率の関係

Table4 Relation between elemental analysis, char yield and carbonization temperature

| Resin | content (%) | carbonization temperature(°C) | | | | | |
|-------------|-------------|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| | | BA | AA | 400 | 600 | 800 | 1000 |
| Ph/F(L) | C | 74.3 | 74.7 | 84.7 | 90.5 | 91.1 | 96.9 |
| | H | 5.88 | 5.45 | 4.92 | 2.06 | 0.78 | 0.49 |
| | Residue | 100 | 97.4 | 90.3 | 74.6 | 71.0 | 69.2 |
| p-PP/TPA(L) | C | 80.8 | 81.8 | 89.7 | 90.1 | 92.1 | 95.6 |
| | H | 4.84 | 4.76 | 4.87 | 2.29 | 0.83 | 0.42 |
| | Residue | 100 | 98.8 | 81.8 | 71.3 | 66.4 | 65.0 |
| p-PP/TPA(S) | C | 80.8 | 81.4 | 88.5 | 91.5 | 94.6 | 97.6 |
| | H | 4.84 | 4.70 | 4.89 | 2.88 | 0.97 | 0.45 |
| | Residue | 100 | 95.4 | 84.3 | 67.0 | 65.0 | 62.0 |

1)BA: before aeration 2)AA: after aeration 3)L: aeration time; 23hr, carbonization time; 150hr 4)S: aeration time; 3hr, carbonization time; 30hr

(4) 架橋密度

樹脂を焼成する際に、熱分解ガスによるクラック発生の程度は、主として熱重量分析における最大減量速度から予想されるが、Ph/TPA樹脂のように最大減量速度がPh/F樹脂よりも小さいにもかかわらず、Ph/F樹脂の焼成可能時間(L)でもクラックが多数観察された。すなわち、最大減量速度のみでは焼成可能時間を予測することはできないことがわかる。

フェノール樹脂の架橋密度が大きいと炭化焼成が困難であると考えられている⁷⁾。そのため、工業的には、軟化しない程度に架橋点を少なくすることにより、架橋密度を小さくすることが推奨されている⁷⁾。すなわち、架橋密度は、焼成による収縮力に対する抵抗性を示すと推定されるとともに、網目鎖の大きさは、焼成過程における収縮力に対する緩和作用の機能を果たすものと思われる。

そこで、樹脂の架橋密度を求めるために粘弾性を

測定した。一般にエポキシ樹脂の場合、ガラス転移点より温度の高いゴム状領域では弾性率は 1/100 程度に低下するが、Ph/TPA 樹脂のように高度に架橋したものは高温下においても弾性率の低下は少ないため、明確なガラス転移点を示さない。

架橋密度に関しては、(1)式に示すゴム弾性理論式から計算した。

$$\rho = E' / 3 \phi R T \text{-----(1)}$$

ここで ρ : 架橋密度, E' : ゴム状領域における弾性率, ϕ : フロント係数, R : 気体定数, T : ゴム状領域における絶対温度。

一般に T はガラス転移点に 40°C を加えた値を選ぶことが多いが、ここでは弾性率曲線のピークにおける温度を T とした。フロント係数は 1 で計算を行った。

結果を表 5 に示す。表から p-PP/TPA 樹脂の架橋密度は Ph/F 樹脂の約 1/2.3 であることがわかる。

また、フェノール樹脂の分解可溶化時間(Dt)と架橋密度(ρ)は比例の関係があることが知られている⁸⁾。表 5 における分解可溶化時間(Dt)および架橋密度(ρ)の計算結果から、架橋密度(ρ)の大きさは、p-PP/TPA < Ph/F < Ph/TPA であることを示している。

表 5 フェノール系樹脂の架橋密度

Table 5 Cross linking density of phenolics

| | Tg(°C) | E' (Gpa) | ρ (mol/cm ³) | Dt(min) |
|----------|--------|----------|-------------------------------|---------|
| Ph/F | 163.6 | 3.283 | 0.301 | 47 |
| p-PP/TPA | 255.9 | 1.732 | 0.131 | 9 |
| Ph/TPA | — | — | — | > 118 |

Tg: glass transition temperature

E' : elastic modulus at Tg

ρ : cross linking density

Dt: decomposition and soluble time in phenol and sulfuric acid mix solution at 166-167°C

前述したように、樹脂構造の網目鎖の大きさも焼成時間に関係するものと考えられるが、網目鎖の大きさを推定するためには樹脂骨格の架橋点を知る必要がある。そこで、赤外線吸収スペクトルの測定を行なった。

図 1 に p-PP/TPA 樹脂の赤外線吸収スペクトルのうちオルト、パラ結合に関する部分を示す。

水酸基に隣接するオルト・オルト結合(763 cm⁻¹)およびオルト・パラ結合(833 cm⁻¹)を示すことから p-フェニルフェノールでは水酸基に隣接する 2 つのオルト位および水酸基から最も離れた 2 つめのベンゼン核の

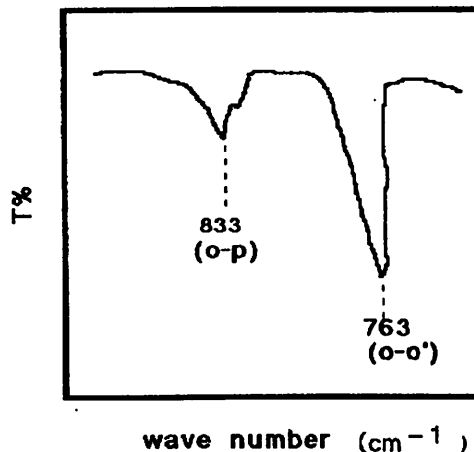


図 1 p-PP/TPA 樹脂の赤外線吸収スペクトル
Fig.1 Infrared spectrum of PPP/TPA resin

パラ位に結合が集中していることがわかる。

すなわち p-フェニルフェノールでは水酸基に隣接するオルト位と水酸基から最も離れた 2 つめのベンゼン核のパラ位が反応の主体であり、2 つめのベンゼン核のオルト位は立体障害の面から考えて反応は難しいと思われる。これに対して、フェノールでは 2 つのオルトおよびパラ位が反応の主体である。したがって、樹脂骨格の架橋点から考えると p-PP/TPA 樹脂は、Ph/F 樹脂に比べて網目鎖が大きいものと推察される。

ガラス状炭素材料の製造においては、クラックを発生させずに焼成した場合、残炭率が 70% では体積収縮率は約 50% になる。このため、焼成前の樹脂の架橋密度が大きいと熱分解によるダメージが大きく、炭素化過程における熱重縮合反応による水、水素ガス、炭酸ガスの発生が増大し、クラックが増加すると予想される⁹⁻¹¹⁾。

p-PP/TPA 樹脂が Ph/F 樹脂と比較して短時間焼成が可能な理由は、最大減量速度が小さいため急激な熱分解ガスの発生が少ないことに加えて、架橋密度が小さく、網目鎖は大きいとと考えられる。これに対して、Ph/TPA 樹脂では、熱分解開始温度が高く、最大減量速度も小さく、残炭率が高いにもかかわらず、短時間焼成ができないのは、架橋密度が大きく、網目鎖が小さいためと思われる。

4. まとめ

フェノール系樹脂を主体にした 14 種類の樹脂を合成し、焼成の効率化に寄与する要素について検討した。(1)熱重量曲線から、熱分解開始温度として 5% 重量減少時の温度 (Td)、分解ガス発生の要因と考えられ

る最大減量速度(MLR), 収率を示す残炭率(CY)を求め, 汎用フェノール樹脂(Ph/F)を基準にして炭素材料として適している樹脂を選定した. その結果, フェノール/テレフタルアルデヒド樹脂(Ph/TPA), フェノール/ベンズアルデヒド樹脂(Ph/BA), パラフェニルフェノール/テレフタルアルデヒド樹脂(p-PP/TPA)の3種が該当した.

(2)Ph/F 樹脂を含む上記の4種の樹脂を焼成した結果, エアレーション工程を含めてクラックを発生させずに焼成できる時間は, Ph/F 樹脂 \geq Ph/BA 樹脂 $>$ p-PP/TPA 樹脂であった.

Ph/TPA 樹脂の場合, 熱重量分析およびエアレーション工程からは短時間焼成が可能であると思われたが, Ph/F 樹脂の焼成可能時間でもクラックが発生した.

(3)架橋密度は焼成収縮力に対する抵抗性, 網目鎖の大きさは焼成収縮力に対する緩和作用として機能すると考えられる. そこで, 架橋密度を測定し, 樹脂骨格となる芳香族化合物の反応架橋点から網目鎖の大きさを推定した. その結果, 短時間焼成が可能な p-PP/TPA 樹脂では, Ph/F 樹脂と比較して架橋密度が小さく, 網目鎖は大きいことが推定される. これに反して, 短時間焼成が不可能な Ph/TPA 樹脂は架橋密度が大きく, 網目鎖が小さいことが推測される. すなわち, 架橋密度が小さく, 網目鎖は大きい方が, 短時間焼成が可能になると考えられる.

以上の結果から, ガラス状炭素の製造のためには, 前駆体としての樹脂の熱分解開始温度, 最大減量速度, 残炭率, 架橋密度, および網目鎖の大きさがエアレーション時間および焼成時間に影響していると思われる.

参考文献

- 1) ニューカーボンフォーラム編, ニューカーボンに関する調査研究報告書第4報, p108(1992)
- 2) W.R.Sorenson, and T.W.Campbell, Preparative Methods of Polymer Chemistry, second edition, Interscience, Publishers adivision of J.Wiley & Sons, New York, p455(1968)
- 3) J.A.Moore, Macromolecular Syntheses, Collective volume, J.Wiley&Sons, p211(1968)
- 4) 大谷 杉郎, 小林 裕子, 井上 齊, 太田 悦郎, V. Rascovic, 干 洪按, 太田道也: 日本化学会誌, 1220(1986)
- 5) J.A.Moore, Macromolecular Syntheses, Collective volume, J.Wiley&Sons, p109 (1968)
- 6) ニューカーボンフォーラム編, 新炭素製品, p5(1999)
- 7) 鐘紡・新素材事業部編, Technical Information, p30(1987)
- 8) 福田明徳, 堀内 光, 熱硬化性樹脂, 4, 63(1983)
- 9) K. Tanaka, K. Ohzeki and T. Yamabe, J. Synthetic Metals, 9(1984) 41-52
- 10) 炭素材料学会編, リチウムイオン二次電池のための負極用炭素材料, p26(1996)
- 11) K. Tanaka, K. Ohzeki, M. Ueda, T. Koike and T. Yamabe, J. Synthetic Metals, 25(1988) 265-275