The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	フッ素ガスによるピッチの直接フッ素化に関する工業化研究
Author(s)	前田, 俊之
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40921
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【 30 】

氏　　名	前田俊之（まえだ　としゆき）
博士の専攻分野の名称	博　　士（工　　学）
学位記番号	第　13302　号
学位授与年月日	平成9年5月16日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	**フッ素ガスによるピッチの直接フッ素化に関する工業化研究**
論文審査委員	（主査） 教授　平田　雄志 （副査） 教授　東稔　節治　　教授　上山　惟一

論文内容の要旨

フッ素ガスによる直接フッ素化の研究は，全世界的に見ても数少ない一部の研究者で行われているのみである。その原因は，第1には，フッ素ガスの過激な反応性，毒性によるものであり反応装置，分析装置を検討するだけでも安全性等を十分に考慮する必要があるからであり，また検討するにも公知の文献が数少ない為である。またそれだけの危険性を侵し投資をしても価値のある，新しい物質が発見できていないことにも起因している。フッ化ピッチは優れた撥水性を有した新規のフッ素化カーボン材であり，今後さまざまな分野で利用が可能なすばらしい性質を有している物質であると考え，研究に着手した。本論文では，フッ化ピッチの製造法を検討するために，コールタールピッチを主な原料としてフッ素ガスによる直接フッ素化反応を行い，固体状，ガラス状，液状フッ化ピッチの反応条件等について検討した。また新材料開発の一方の大きな柱である用途開発研究についても各種フッ化ピッチの物性，構造の検討と共に行った。

まず，小型静置式反応器を用いて反応初期から中期においてフッ素ガス供給律速下で固体状フッ化ピッチの合成実験を行った。軟化点の異なる種々のピッチを用いて50°C～130°Cの範囲においてフッ素ガスによる直接フッ素化反応を行った結果，ピッチの軟化点に依存した最適フッ素化温度が存在し，また高軟化点ピッチが原料ピッチとして適していることがわかった，また最適反応温度においては，ピッチのカーボン骨格をはとんど分解することなく200％の重量増加を伴うフッ素化が可能であることが判明した。

次に，反応解析を行うために高軟化点ピッチを原料として過激なフッ素化反応に耐えられるよう耐フッ素熱天秤を製作し，一定ガス分圧下で固体状フッ化ピッチの合成実験を行い，反応速度解析ならびに生成物の ^{19}F-NMR, IR, 元素分析等を行なった。その結果フッ素分圧に影響無く反応温度が等しければ同等の物性のフッ化ピッチが得られること，また反応温度が90°C以上に上昇すればカーボンの六員環の開環反応が開始することがわかった。フッ素化反応速度はフッ素ガスの濃度及び反応活性なカーボン分率のそれぞれ約0.5乗に比例し，またアウレニウスプロットより求めた見かけの活性化エネルギーは非常に小さい値であり，その結果フッ化ピッチの反応性が非常に高いことが判明した。

また反応温度の上昇とともにフッ化ピッチの低分子量化が進行する可能性に着目し，反応温度を400°Cまで上昇可能

な縦型小型反応器を用いて粉体状フッ化ピッチを原料として反応を行い，透明ガラス状ならびに液状フッ化ピッチを合成した。その後ベンチスケールの中型静置型反応装置を用いて，反応条件の検討，生成物の平均分子量，^{19}F-NMR，F/C 元素分析を行った結果，フッ素化によりカーボン結合の開環，開裂が同時に起こり，原料フッ化ピッチに比べフッ素含有率の高い，低分子の液状フッ化ピッチが合成されることを見いだした。また液状フッ化ピッチの減圧蒸留による分留を行い，各フラクション成分の平均分子量，^{19}F-NMR 測定ならびに流動点，表面張力，粘度，比重等の物性を測定した。

次に合成した固体状フッ化ピッチ，ガラス状フッ化ピッチ，液状フッ化ピッチについて総括的に構造および各種物性について解析を行った。

またフッ化ピッチの応用研究も行った。まずフッ化ピッチが蒸着膜を形成できる特徴を有していることを用いて酸素富化膜，湿度センサーへの応用検討を行った。また金属とフッ素微粒子を共析させる複合めっきへ応用し超撥水性めっきのが可能であることを見いだし報告した。その他フッ化ピッチの超撥水性およびフッ素系溶媒への可溶性，透明性等を利用した用途に対する検討結果を記述した。

研究の結果，フッ化ピッチは，様々な点で学術的にも工業的にも興味深い物質であることがわかった。すなわち反応面では，反応温度により自己の分子骨格（炭素骨格）を開裂，分解しながら，すなわち低分子量化しながらフッ素化し，粉末状から透明ガラス状，透明な液状にまでその形態が変化するという非常に特異な反応であること，構造面では，炭素六員環を基本骨格として保有し，CF_3 基，CF_3CF_2 側鎖等の存在など特異な構造を有しており全く新しい物質であること，また物性面では，全世界で多量に利用されているフッ素樹脂の特性をより高機能化した物性を保有している物質と位置づけられることがわかった。

論文審査の結果の要旨

本論文は，申請者らが物質特許を得た新規なフッ素化カーボン材「フッ化ピッチ」を対象として，フッ素ガスの直接フッ素化反応によるフッ化ピッチ生成の反応特性や最適条件などに関する反応工学的研究とその特異な物性に着目した用途開発研究の成果をまとめたものである。なお，フッ素ガスは過激な反応性をもち，かつ毒性が高いために，直接フッ素化の研究は世界的にもごく一部の研究者でしか行われていない。

石炭ピッチの直接フッ素化反応に関する反応工学的研究として，静置型反応器および耐フッ素熱天秤を用いて軟化点（分子量）の異なる石炭ピッチの直接フッ素化反応を行い，軟化点に応じて最高収率を与える反応温度が存在すること，また固体状フッ化ピッチの合成には高軟化点ピッチが適しており，反応温度が同じであればフッ素ガスの供給条件にかかわらず同等の物性をもつことを明らかにした。また，完全フッ素化条件下の反応式，総括反応速度式，活性化エネルギーを求め，90°C以上の反応温度ではカーボン骨格の開環反応が始まってフッ化ピッチの低分子化が進み，ガラス状および液状フッ化ピッチが合成されることを見出した。

合成した固体状，ガラス状，液状フッ化ピッチのX線回折，ESCA，熱分析，質量分析，NMR 分析結果に基づいて，固体状，液状フッ化ピッチの分子構造モデルを検討した。固体状フッ化ピッチは，糸状（鎖状）構造をなす PTFE とは異なって，原料ピッチに由来した炭素六員環を基本骨格とした平面状分子が層状構造をもつことを示した。また，撥水性溶媒可溶性，加熱溶融性，蒸着性などの測定結果に基づき，フッ化ピッチが他のフッ素系樹脂に比べて蒸着性に優れていること，水に対する接触角が140度以上もあり極めて優れた撥水性を有することを明らかにした。さらに，このようなフッ化ピッチの特性を生かした用途開発研究を行い，フッ化ピッチの真空蒸着膜が感湿度特性を有していること，また，金属とフッ化ピッチ微粒子を共析させる複合メッキによって金属表面に超撥水性を付与することが可能であることを見出している。この他に，超撥水性やフッ素系溶媒への可溶性，透明性を利用した用途に関する研究結果もまとめている。

以上のように，新規な物質であるフッ化ピッチの構造と物性を反応条件と関連させて研究し，学術的に興味ある新しい結果を得てその成果を機能性材料開発に発展させた本論文は，フッ素に関する反応工学，材料工学の研究分野の発展に寄与するところが大であり，工学博士の学位論文として価値があるものと認める。