水素化メソフェーズピッチからの小球体の凝集化

(1986年5月16日受理)

山田能生*・白石 稔・古田 毅・山下安正

沈降法によって得られたメソフェーズピッチ (MP) から均一で合体していない小球体を高収率で製造することを目的として、水素化した MP を熱処理し、生成する異方性組織の発達状況と溶剤不溶分との関係、添加剤による効果を検討した。Benkeser 反応により、MP に対して Li を 0.5 の割合で加えて水素化を行なった。用いた MP 中には約 30% のトルエンに可溶性軽質分と、キノリンに不溶ではあるが、水素化処理で容易に可溶化するメソフェーズ構成成分が多量に含まれていた。ついで、水素化した MP を 623~648 K で熱処理し、その後徐冷したところ、凝集した小球体とそれらが合体した異方性組織が観察された。生成物の溶剤に対する不溶分量を測定した結果、トルエンおよびピリジン不溶分はほとんど変化しないが、キノリン不溶分はかなり増加した。一方、元素分析結果から、H/C 原子比は熱処理とともに徐々に減少した。これらのことから、キノリン不溶分および異方性組織が生成する過程においては、化学的变化と同時に分子が積層する物理的な構造変化が起こっていることが示唆された。また水素化した MP に、添加剤として *p*-テルフェニルまたは 2,2'-ビナフチルを 16.7% 加えて処理すると、これらが球晶の表面に集まるため、融着や合体を防ぎ小球体の凝集化を向上させることができた。また、これらの添加剤によってピッチの流動性がより低温まで維持されるため、徐冷による球晶の生成が低温側に移行したことも凝集化の一つの要因と考えられる。

1 緒 言

ピッチ類の熱処理過程で生成するメソフェーズ小球体を用いた炭素材として、高密度等方性材料、吸着材、液体クロマトグラフ用カラム充填材が注目され、その適用が試みられている^{1)~4)}。吸着材や充填材として用いる場合、球体の組織や構造特性とともに球径のそろった合体していない単一球を効率的に製造することが、工業的利用をはかる上で必須の条件である。加圧下でピッチなどを炭素化すると、高い濃度で小球体が生成し、しかもその大きさが比較的均一であることが見いだされている⁵⁾⁶⁾。最近、Mochida ら⁷⁾は水素化したビレンを二段階処理しその後徐冷すると、小球体が密生してくることを報告している。しかしながら、従来から行なわれてきている常圧下での炭素化では、処理温度を高くしたり処理時間を長くすると、球径が不揃いになり合体が起こるた

め、収率としてはたかだか 10 数%が限度である⁸⁾。著者らは既報において⁹⁾、沈降法によって精製した濃縮メソフェーズピッチのキャラクタリゼーションを行なうため、水素化と熱処理を組み合わせる異方性の発達状況を観察した。そのさい、メソフェーズピッチの水素化を適当に調節してから熱処理すると、単一球が高濃度で濃縮することを見いだした。そこで本研究では、この点に注目して均一の単球を効率よく製造する方法を検討してみた。

2 実 験

用いた原料ピッチは遊離炭素を含まないコールタールピッチ¹⁰⁾で、その元素分析結果および H/C 原子比を以下で述べるメソフェーズピッチ (以下 MP と略記する)、水素化したメソフェーズピッチ (以下 HMP と略記する) および HMP を 623, 633, 648 K で熱処理したピッチのそれらとともに表 1 に示す。なお、多量の MP や HMP を取得する目的で原料ピッチの溶剤分別は行なわず、約 10% のベンゼン不溶分を含むものをそのまま用いた。また、MP 中の異方性含有量を高め、流れ構造の発達した組織を得るため、沈降法¹¹⁾による MP の製造条件として反応管上部 703 K、下部 598 K で保持時間 7 時間とした。そして得られた MP 1 g あたり、0.5 g の Li を使用して Benkeser 反応

- 公害資源研究所, 305 茨城県筑波郡谷田部町小野川
- 1) 本田英昌, 山田泰弘, セラミックスデータブック '73, (1973) p. 377.
 - 2) 福田典良, 本間 信, 長沢 健, 炭素材料学会第 11 回年会要旨集, p. 114 (1984).
 - 3) H. Honda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **94**, 97 (1983).
 - 4) 萩原茂示, “炭素原料の有効利用Ⅲ”, CPC 研究会編, (1985) p. 108.
 - 5) H. Marsh, F. Dacheille, J. Malvin, P. L. Walker, Jr., *Carbon*, **9**, 159 (1971).
 - 6) M. Inagaki, M. Ishihara, S. Naka, *High Temp.-High Press.*, **8**, 279 (1976).
 - 7) Mochida, K. Tamaru, Y. Korai, H. Hatano, *Carbon*, **23**, 237 (1985).

- 8) Y. Yamada, T. Imamura, H. Kakiyama, H. Honda, S. Oi, K. Fukuda, *Carbon*, **12**, 307 (1974).
- 9) 山田能生, 坂脇弘二, 井田四郎, 日化, 1987, 85.
- 10) このピッチのベンゼン, ピリジン, キノリン不溶分はそれぞれ 10.5, 1.6, 0.0% である。
- 11) Y. Yamada, K. Sakawaki, S. Ida, *Carbon*, **23**, 597 (1985).

Table 1 Elemental analyses of various pitches

Pitch	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (diff.) (%)	H/C (Atomic ratio)
OP	93.3	4.7	0.9	0.5	0.6	0.60
MP	94.4	3.8	1.4	0.3	0.1	0.48
HMP	90.0	6.4	0.9	0.1	2.6	0.84
HMP-623	91.4	5.9	1.2	1.5		0.77
HMP-633	91.8	6.0	1.1	1.1		0.78
HMP-648	91.6	5.7	1.0	1.7		0.74

OP: Original pitch.

MP: Mesophase pitch.

HMP: Hydrogenated mesophase pitch.

Table 2 Solubility of mesophase pitch (MP) and hydrogenated mesophase pitch (HMP)

Pitch	TI (wt%)	PI (wt%)	QI (wt%)
MP	72.1	65.4	64.0
HMP	63.5	44.2	0.0

TI: Toluene-insoluble part.

PI: Pyridine-insoluble part.

QI: Quinoline-insoluble part.

を行なった。HMP の熱処理は、冷却過程でも球晶が生成することを考慮して、所定温度で処理後、473 K までは 1 K/min のゆっくりした速度で降下させた。そのほかの実験方法は既報⁹⁾と同様である。

一方、添加剤としては市販の *p*-テルフェニル (以下 PT と略記する) と 2,2'-ビナフチル (以下 BN と略記する) を HMP に対して 16.7 wt% 加え、よく混合してから無添加の場合とまったく同じ条件で処理した。

3 結果と考察

3.1 メソフェーズピッチの水素化

表 1 から明らかなように、MP を水素化すると酸素が多少増加しているが、これは HMP が一部酸化されたためと思われる¹²⁾¹³⁾。水素化処理によって付加した水素量は炭素原子 100 個あたり 37 個で、これは既報においてコールタールピッチのベンゼン可溶分から調製した MP を相当する条件で水素化したときの値にはほぼ匹敵している。表 2 はトルエン、ピリジン、キノリンに対する MP と HMP の不溶分量を表わしている。MP ではピリジン不溶分 (以下 PI と略記する) 量とキノリン不溶分 (以下 QI と略記する) 量の間にはほとんど差がない。また、この表からピリジン可溶 (以下 PS と略記する) でトルエン不溶 (以下 TI と略記する) 成分が約 7%、キノリン可溶 (以下 QS と略記する) で PI 成分が約 1% と計算される。これらのことは、ここで調製した MP がトルエンに可溶な成分を約 30% 含んでいるものの、PS-TI や QS-PI に対応する中間成分が非常に少ないことを示唆している。また、MP を水素化すると PI が 44% であるのに対し、QI は 0 と顕著な差が現われた。すなわち、この MP 中の QI

12) I. Mochida, H. Matsuoka, H. Fujitsu, Y. Korai, K. Takeshita, *Carbon*, **19**, 213(1981).

13) 山田能生, 白石 稔, 古田 毅, 山下安正, 山川敏雄, 炭素, No. 117, 86(1984).

Fig. 1 Changes of the amount of toluene insoluble part (TI), pyridine insoluble part (PI) and quinoline insoluble part (QI) for hydrogenated mesophase pitches (HMP) against the heat-treatment temperature

—○—: TI, —△—: PI, —□—: QI

は水素化処理で容易にキノリンにすべて溶けてしまうことがわかる。

3.2 水素化メソフェーズピッチの熱処理

HMP を 623, 633, 648 K で 1 時間処理したときのトルエン、ピリジン、キノリンに対する溶解度の変化を図 1 に示す。648 K までの温度領域では、TI および PI はほとんど変化しないのに対し、キノリン不溶分のみはかなり増加している。すなわち、すべて QS 成分であった HMP から 623 K で 29.9%, 648 K で 40.6% の QI が生成したことになる。これらの結果からトルエンやピリジンに可溶な成分が溶剤として作用し、QS-PI 成分の凝集化を促進させたために、比較的低温で QI が多量に生成したと考えられる。一方、表 1 に示した各温度で処理した HMP の元素分析結果から、QI の生成ほど顕著な変化は見られないが、H の減少と C の増加により H/C 原子比は 0.84 から 0.74 へと減少している。この熱処理は封管中で行なっているためわずかなガス成分以外はすべて系内に留っていて揮発分などの逸散はない。それゆえ、前に述べた物理的变化と同時に化学的变化による QI の生成も起こっているとみられる。キノリン不溶化と分子配向による異方性組織の形成には必ずしも定量的な関係はないが¹⁴⁾、この場合、QI の生成につれてメソフェーズ小球体が発生してくる (写真 1) ことから、凝集化過程でラメラの積層もともなっていると推定される。

写真 1 は HMP をこれらの温度で処理したときの異方性組織の発達状況を示している。異方性小球体はかなり凝集し、処理温度とともに球径は大きくなっていくが、同時にこれらが多数合体したところも見られる。HMP 中にはこの温度領域では球晶を構成しえない軽質成分 (主としてトルエン可溶成分) と、化学的な

14) S. Chwastiak, I. C. Lewis, *Carbon*, **16**, 156(1978).

Photo 1 Optical micrographs of the heat-treated hydrogenated mesophase pitch

Photo 2 Optical micrographs of hydrogenated mesophase pitches-*p*-terphenyl (HMP-PT) and hydrogenated mesophase pitches-2,2'-binaphthyl (HMP-BN) heat-treated at 633 and 648 K for 1 h

変化があまりなくて、配向しうるキノリン可溶、ピリジン不溶のメソフェーズ構成成分が共存していることが凝集化させた大きな要因と思われる。

3.3 PT と BN の添加効果

通常、メソフェーズピッチ中での球晶の界面エネルギーは非常に小さく容易に合体する¹⁵⁾。3.2 で述べたように HMP 単独では球体の凝集と同時に合体も起こるため、これを防止する目的で 648 K まで化学的に不活性な種々の化合物を添加した。その結果、PT と BN を加えた場合にいちじるしい凝集効果が観察された(写真 2)。これらの添加剤を HMP に対して 16.7 wt% を加

え、623~648 K の温度で処理したのちにおいては試料のガラス管壁への添加剤の析出はなく、また、偏光顕微鏡観察からも試料中に結晶化したところはまったく見られなかった。このことから、PT や BN はマトリックス中では均一に分散、溶解していると考えられる。そこで添加剤の作用をより詳細に検討するため、添加量を 50 wt% に増加した。その結果、球径が不揃いになったり、ゆがんだものも生成してくるという現象が見られるが、同時に添加剤の結晶化したと思われるものが球晶の周囲に集まっているのが観察された。これは PT や BN 分子は非平面的な構造をとっていてメソフェーズ球体中に入りえないため、球晶生成とともにその周囲に集まり、融着や合体を阻害しているものと推定され、多量の添加剤によってそれが顕著に現われたのであろう。

15) G. W. Smith, J. L. White, M. Buechler, *Carbon*, **23**, 117 (1985).

球晶の発生は冷却過程でも起こることはよく知られている⁷⁾。本研究では高温顕微鏡によって観察していないため、熱処理過程で直接起こっている挙動はわからないが、熱処理後即座に室温に冷却した場合には徐冷したときにくらべて明らかに凝集した単球の生成は少なかった。これは添加剤が熱処理時にはマトリックス中に溶解し、温度を徐々に低下させるにつれて発生する球晶の周りに集まったことを示唆している。また、PT や BN の融点はそれぞれ 487 および 461 K とピッチの軟化点よりも低い。これらがトルエン可溶分と同様メソフェーズを構成しうる PI-QS 成分に対して溶剤としてはたっていると考えると、添加剤を加えたことでピッチの流動性がより低温まで維持され、球晶の生成が低温側に移行したと思われる。そのため、球晶の融着や合体が起こりにくくなったことも添加剤による別の効果であろう。

このようにして得られたピッチをキノリンで分離し、その不溶分を偏光顕微鏡で観察すると、大部分が異方性の小球体から成り、添加剤の種類や処理温度によっても異なるが HMP に対する収率としては約 30~35% であった。また、これを No. 3¹⁶⁾ のガラス濾過器で濾過し、約 40 μm 以下の粒度をもつものについて

16) No. 3 ガラス濾過器の最大孔径は 40~100 μm である。

粒度分布を測定したところ、5~10 μm に大きな分布をもつことがわかった。しかし、反応管の壁などには一部合体している所もあり、すべて単球のみから成る小球体を製造するには、管壁の影響を除く工夫をする必要があろう。

4 結 論

沈降法で製造した MP を用いて Benkeser 反応による水素化処理を行ない、これに BN あるいは PT を 16.7 wt% 添加して比較的低温 (623~648 K) で処理後徐冷すると、かなりの高収率で球体を凝集化させることができた。その要因としては、(1) 調製した MP 中には約 30% の軽質分と水素化で容易にキノリンに溶ける成分とからなり、中間成分である PS-TI, QS-PI 成分が少ない、(2) 化学的变化よりも分子の積層による物理的变化が小球体の生成に寄与している、(3) 添加した BN や PT は球晶の表面に集まっていたがいの融着や合体を妨げる、(4) 添加剤によって流動性がより低温まで維持されることが挙げられる。

終りにあたり、原料に用いたコールタールピッチを提供していただいた川崎製鉄株式会社長沢 健氏に感謝します。

(1985 年 12 月, 炭素材料学会第 12 回年会で一部発表)

Aggregation of Spheres from Hydrogenated Mesophase Pitches

Yoshio YAMADA*, Minoru SHIRAISHI, Takeshi FURUTA
and Yasumasa YAMASHITA

National Research Institute for Pollution and Resources ;
Yatabe, Ibaraki 305 Japan

Hydrogenation and heat-treatment of mesophase pitch were carried out and the effect of additives was investigated to obtain single mesophase spheres with high concentration. The mesophase pitch prepared from coal tar pitch by sedimentation contains about 30% of toluene solubles and 64% of quinoline insolubles (QI) which are easily converted to quinoline solubles by hydrogenation using the Benkeser reaction. When the mesophase pitch hydrogenated was heat-treated in a sealed tube from 623 to 648 K and then cooled slowly at the rate of 1 K/min, optical anisotropic textures consisting of aggregated and coalesced spheres were observed in the product with a considerable amount of QI. The QI content of the product increased with the heat-treatment temperature, whereas the amounts of toluene and pyridine insolubles were almost the same in these temperature ranges as those of the hydrogenated mesophase pitch without the heat-treatment. On the other hand, the elemental analysis of the heat-treated pitches indicates that H/C atomic ratio gradually decreases with an increase in the heat-treatment temperature. From these results the formation of QI and anisotropic textures is considered to take place through physical changes accompanying molecular orientation as well as chemical reactions. The anisotropic textures with most of the condensed single spheres appeared when *p*-terphenyl or 2,2'-binaphthyl was added to the hydrogenated mesophase pitch and heat-treated under the same conditions. Such a phenomenon suggests that these additives prevent the coalescence of the spheres because of the adhesion to the surface of the spheres. The fluidity of the pitch is maintained even at a lower temperature by the addition of these chemicals. Consequently, the formation of the spheres is considered to occur at such a low temperature. This effect might also be the another factor for the aggregation of the spheres.