メソカーボン・マイクロビーズの形状

本田 英 昌*・山 田 泰 弘*
大 井 章 市**・福 田 憲 二***

(昭和47年8月14日受理)

Shapes of Meso-Carbon Microbeads

Hidemasa HONDA, Yasuhiro YAMADA
Government Industrial Research Institute, Kyushu
Shōiti Ōi
Mitui Mining Co., Ltd.
and Kenji FUKUDA
Mitsui Coke Co., Ltd.

Quinoline-soluble coal-tar pitch, coal-tar pitch containing 3.4% free-carbon (quinoline-insoluble particles) and petroleum asphalt containing 5.4% sulphur were heat-treated for 120 min., 90 min. and 60 min. at 430°C respectively. Formation of mesophase spherules was observed by using a polarized-light microscope.

The mesophase spherules were separated by solvent extraction from heat-treated pitches. The separated mesophase spherules were named meso-carbon microbeads and classified into type C, type M and type P according to above mentioned raw pitches. The shapes of meso-carbon microbeads were studied with a scanning electron microscope.

The shapes of type C and type P can be divided into two classes, that is, the shapes of meso-carbon microbeads having larger size than about 5 μm are approximately true spheres and those having smaller size than about 3 μm are lemon-like spheroid. It is not obvious that the meso-carbon microbeads showing lemon-like shapes have the same lamellae structure as those larger than about 5 μm , because the sensitive-tint technique can not be used for the meso-carbon microbeads smaller than about 3 μm according to the resolving power of optical microscope.

The shapes of type M are irregular, although their sizes are almost the same, and the free-carbon smaller than about 1 μm are retained over the surface of mesophase.

1. 結 言

ピッチの炭化初期過程でみられるメソフェース (Carbonaceous mesophase) に関する研究は Brooks と Taylor¹⁾ によって初めて行なわれ、それ以後、数多くの研究がなされている。^{2)~6)} これらの研究は、主としてピッチまたはそれに相当する物質から生成するメソフェースの生成、成長、合体の変化を分子配向の面から追求したものであり、ピッチなどの液相炭化機構を解明する上で非常に重要性を持っている。

このメソフェースは有機溶剤にほとんど不溶であり、⁷⁾

ピッチのキノリン不溶分の量とメソフェースの生成、成長状態との間には密接な関係がある。⁴⁾ それにもかかわらず、とくにメソフェースをピッチマトリックスから分離してその性状を検討することはあまりなされていない。それは、炭化機構の解明にはピッチ中でのメソフェースの変化が重要であり、メソフェース小球体やその小球体が合体したもの (Bulk mesophase) については、その変化のひとつの過程にすぎない、という考えに立っているためと思われる。

メソフェースは液晶の一種であり、これがピッチ中で示す挙動はピッチ以外のマトリックス中あるいはメソフェースそのものの挙動とは異なることが予想される。そこで、ピッチ中に存在するメソフェールをピッチマトリックスから分離し、その性状を調べることによって物理

* 九州工業技術試験所：佐賀県鳥栖市宿町

** 三井鉱山(株)：東京都中央区日本橋室町2の1の1

*** 三井コークス工業(株)：福岡県大牟田市合成町1

的、化学的構造を明らかにすることができると思われる。

ここで検討したメソフェースは加熱下でのピッチ中ではプラスチックな状態として存在し、いまだ生成、成長過程にあるメソフェース小球体である。このような状態にあるメソフェース小球体をピッチマトリックスから分離し、この分離したメソフェース小球体をメソカーボン・マイクロビーズ (meso-carbon microbeads) と名付けた。なお、コールタールピッチ中にはフリーカーボン*が数%含まれている。このピッチを熱処理するとフリーカーボンを周囲に持つメソフェース小球体が生じ、これをピッチマトリックスから分離すると、フリーカーボンを周囲に持つメソフェース小球体を得られる。この小球体もメソカーボン・マイクロビーズのひとつとした。

本報ではメソカーボン・マイクロビーズを主として走査型電子顕微鏡で観察し、その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 メソカーボン・マイクロビーズの製造

ピッチ3種類を次に示した条件で熱処理を行なった。

- 1) ピッチA：あらかじめフリーカーボンを除去したコールタールピッチを430℃、120分熱処理した。
- 2) ピッチB：コールタールピッチ (フリーカーボン3.4%含有) を430℃、90分熱処理した。
- 3) ピッチC：アスファルト (硫黄5.4%含有) を430℃、60分熱処理した。

これらの熱処理したピッチの性状をTable.1に示した。これらのピッチを100gに対して300mlのキノリンを加え、95℃で1時間加熱し溶解、分散させた。これを遠心分離器にかけたのち、キノリン可溶分を除き、不溶分には新しいキノリン300mlを加え、同様の操作をおこなった。この操作を3回くり返したのち、さらに室温で同様の操作を3～5回くり返した。そしてキノリン不溶分はガラスフィルター No.4 を用いてろ別したのちベンゼンで十分洗浄した。なお、キノリンによる室温での分別操作を10回くり返したが、キノリンが無色になるまでに至らなかった。したがってメソフェースとピッチマトリックスとを明確に分けることはできないと考

*ここでは未処理のコールタールピッチ中のキノリン不溶分を指す。しかし、フリーカーボンという呼称は用いる人によってその内容は異なり、しかも、フリーカーボンと構成分子は必ずしも炭素のみで成り立っているとはいえないので適切な表現とはいえない。そこで、未処理のコールタールピッチ中のキノリン不溶分のことをメタフェース (Metaphase) と呼ぶことを提案したい。

えられる。そこで上記の操作によって得たキノリン不溶分をメソカーボン・マイクロビーズとした。得られたメソカーボン・マイクロビーズはアセトン中に分散して保存した。

2.2 光学顕微鏡観察

反射偏光顕微鏡はライツ社製オルトルックスを使用した。観察試料の調製は試料を樹脂に埋込み、常法にしたがって研磨した。観察は直交ニコル下、石こう検板を入れておこなった。

2.3 走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡は日本電子製JSM-V3型を使用した。観察試料の調製は直径2.5cmの樹脂円板上にアルミ箔を貼付け、その上にアセトンに分散したメソカーボン・マイクロビーズを置いたのち、アセトンを除去しておこなった。加速電圧は20kVである。

3. 実験結果

熱処理したピッチを偏光顕微鏡で観察すると、Photo.1に示すようにメソフェース小球体がピッチ中に生成しているのが観察される。このピッチをキノリンで処理したキノリン抽出物中にはメソフェース小球体は認められなかった。ピッチAから得られたメソカーボン・マイクロビーズをタイプC、ピッチBからのものをタイプM、ピッチCからのものをタイプPとよび、ピッチに対するメソカーボン・マイクロビーズの収率をTable.2に示す。またこれらのメソカーボン・マイクロビーズの走査型電子顕微鏡による観察結果はPhoto.2に示す。Photo.1およびPhoto.2から得られる知見は次のようである。

3.1 タイプC

ピッチAのメソフェース小球体は数μmから数10μmにおよぶ大きさのものがピッチ中に混在していることが

Table.1 Characteristics of heat-treated pitches.

Pitch	Density (d_4^{30})	Ultimate analysis (%)			
		C	H	N	diff.
A	1.30	92.45	4.27	0.57	2.69
B	1.30	92.90	4.07	0.47	2.56
C	1.21	84.37	6.70	0.0	8.93

Table.2 Yield of meso-carbon microbeads.

Meso-carbon microbeads	Yield (%)
Type C	6.3
Type M	22.4
Type P	7.2

c) Pitch C

b) Pitch B

a) Pitch A

Photo. 1 Pitches observed by a polarized-light microscope
(Oil immersion $\times 250$)

光学顕微鏡の観察から認められる。(Photo.1 a))この場合、数10 μm の大きさのものの数は数 μm の小さいものに比べて少ない。したがってこのピッチから得られたメソカーボン・マイクロビーズを観察すると数 μm のものが主体となる。その観察結果からPhoto. 2 a)で見られるように、メソカーボン・マイクロビーズの表面はかなり平滑であり、その形状は約5 μm 以上のものは真球に近い形状であるが、約3 μm 以下の小さいものは紡錘形であり、しかも長軸方向の両先端はとがった形状、すなわち、“レモン状”をしている。

3.2 タイプM

ピッチBを光学顕微鏡で観察すると、Photo.1 b)に見られるように、周囲に黒色に見える微細物*(これはフリーカーボンである)があるメソフェース小球体が認められる。その大きさはほぼ一定である。このピッチから得られたメソカーボン・マイクロビーズを走査型電子顕微鏡で観察するとPhoto. 2 b)に見られるように約1

*微細物(フリーカーボン)が反射偏光顕微鏡下で黒色に見えるのは、観察試料調製時の研磨が不十分であるために起る現象であって、その組織によるものではない。

μm 以下のフリーカーボンに覆われた不規則な形状を持つものである。

3.3 タイプP

ピッチCの光学顕微鏡観察からメソフェース小球体は数 μm のほぼ同じ大きさのもので、単独または数個連結した状態でピッチ中に存在している(Photo.1 c))。このピッチから得られたメソカーボン・マイクロビーズはPhoto. 2 c)に見られるように、約3 μm のほぼ一定の大きさで単一のものや数個合体しているものである。その表面はかなり平滑で、単一のものの形状は“レモン状”である。

4. 考 察

ピッチから分離したメソカーボン・マイクロビーズのタイプCとタイプPの走査型電子顕微鏡の観察結果から、その形状は大きさによって2つに分けることができる。すなわち、球径の大きさが約5 μm 以上の真球に近いものと、約3 μm 以下の“レモン状”のものである。5 μm 以上のものは光学顕微鏡によって、その分子配向を明確に知ることができ、その構造はラメラ構造^{1),3),6)}をもつと考えられている。また、marshら⁸⁾はギルソナイトピッチの

a) Type C

b) Type M

c) Type P

Photo.2 Meso-carbon microbeads observed by a scanning electron microscope.

ピリジン不溶分 (mesophase sphere) を走査型電子顕微鏡で観察しているが、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の“レモン状”のものは見い出していない。この $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものの形状が全て“レモン状”であるという確証は本実験の範囲内ではつかみ得ないが、タイプCとタイプPは出発原料物質が全く異なっているにもかかわらず、その形状は非常に類似していることから、“レモン状”が通常の形状であろうと思われる。

以上の結果から、ピッチの加熱によるメソフェースの生成、成長過程はまず“レモン状”の小球体が生成し、それが成長するにしたがって真球に近くなって行くことが考えられる。

メソカーボン・マイクロビーズの構造について考えてみると、約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものは光学顕微鏡によって、前述のようにラメラ構造を持っているが、約 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものは光学顕微鏡からはその分解能の点で約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものと同一の構造を持つものであるかどうかは明らかでない。これに関しては今後他の手段で検討する予定にしているが、ここで、もう少し詳細に考えてみると、この両者では形状が明らかに異なっている。このことは、この両者の構造は異なることを示していると考えられる。その理由として次の2点が挙げられる。①メソフェース小球体は加熱したピッチ中ではプラスチックな状態であると考えられるので球状になりやすい。メソカーボン・マイクロビーズはこのメソフェース小球体をピッチマトリックスから分離したものであるから、メソフェース小球体と同じ形状である筈である。②“レモン状”の形状のものがラメラ構造を持つとすると、ラメラの積層方向がレモン状の長軸に対して平行または垂直のいずれであってもレモン状の先端部分のラメラはとくに大きく、あるいは小さく成長したものでなければならない。すなわちメソフェース小球体 (メソカーボン・マイクロビー

ズ) を構成する分子はその特定の場所を選択的に配向することを意味するが、このようなことは非常に困難であると思われる。

タイプMはメソフェースの表面にフリーカーボンを保持したままピッチから分離されたものである。これは、フリーカーボンがメソフェースの表面に単に付着しているのではなく、ピッチからメソカーボン・マイクロビーズの分離操作をおこなってもメソフェースと分離させることができない程密着していることを示している。

終りに、本研究に対して適切な助言をいただいた当所垣山仁夫、中川雅直、今村健の諸氏ならびに実験に助力していただいた宗史子氏に感謝します。

文 献

- 1) J. D. Brooks and G. H. Taylor, Carbon **3**, 185 (1965)
- 2) M. Ihnatowicz, P. Chiche, J. Deduit, S. Pregermin and R. Tournant, Carbon **4**, 41 (1966)
- 3) J. Dubois, C. Agache and J. L. White, Metallography **3**, 337 (1970)
- 4) H. Honda, H. Kimura, Y. Sanada, S. Sugawara and T. Furuta, Carbon **8**, 181 (1970)
- 5) 木村英雄, 真田雄三, 管原幸子, 古田毅, 本田英昌, 杉村秀彦, 熊谷光照, 燃協誌, **49**, 752 (1970)
- 6) H. Honda, H. Kimura and Y. Sanada, Carbon **9**, 695 (1971)
- 7) J. D. Brooks and G. H. Taylor, Chemistry and physics of Carbon, Vol. 4, p 263 (1968) Dekker, New York
- 8) H. Marsh, J. W. Akitt, J. M. Hurley, J. Melvin. and A. P. Warburton, J. Appl. Chem. Biotechnol., **21**, 251 (1971)