ピッチ中のメソフェースの生成におよぼす共存物質の影響(I)

—ピッチに添加したメソカーボン・マイクロビーズの挙動—

筒井 博^{*1}, 福田憲二^{*1}, 大井章市^{*2}

山田泰弘^{*3}, 本田英昌^{*3}

(昭和50年2月26日受理)

Influence of Coexistent Materials on the Formation of Carbonaceous Mesophase in Pitch (I) — Behavior of Meso-carbon Microbeads (Type-C) in Pitch —

Hiroshi TSUTSUI,^{*1} Kenji FUKUDA,^{*1} Shoichi OI,^{*2}
Yasuhiro YAMADA^{*3} and Hidemasa HONDA^{*3}

^{*1} Mitsui Coke Co. LTD.; Gosei-machi, Omuta

^{*2} Mitsui Mining Co. LTD.; Muro-machi, Chuo-ku

^{*3} National Industrial Research Institute of Kyushu; Shuku-machi, Tosu

In order to investigate the nucleation and the growth mechanisms of carbonaceous mesophase in pitch, meso-carbon microbeads were added in pitch, heat-treated at 300–430°C for a certain period, and observed by using a polarized light microscope. Pitch used was the quinoline soluble coal-tar pitch, and meso-carbon microbeads were Type-C.

With increasing heat treatment temperature (HTT) and residence time, Type-C added in pitch changes as follows; Type-C has optically isotropic substances showing a small spot appearance at its interior (at HTT 300 and 350°C). The optically isotropic substance is transformed from the small spot state to the spherical state with increasing residence time at HTT 350–400°C, resulting in the growth of Type-C. When Type-C coalesces each other to form bulk mesophase, the proportion of the isotropic substance in the mesophase is reduced. The isotropic substance in Type-C can be extracted easily by quinoline. These results suggest that the growth of mesophase is resulted not only from the molecular alignment of pitch at the mesophase surface but also from the permeation of the molecules constructing pitch into the mesophase, which seems to transform the isotropic substances to anisotropic ones in the mesophase.

1. 緒 言

ピッチの炭化初期段階(350–450°C)でみられるメソフェースの生成, 成長に関する研究はG.H. Taylorら¹⁾以来, 数多くなされてきている^{2)–8)}。このメソフェースの生成に与える因子は数多くあるが, コールタールピッチ中に含まれるメタフェースやカーボンブラック, コークス, 黒鉛粉等の炭化物あるいはそれに類似するものなどの共存物質の影響はとくにいちじるしい^{9)–12)}。これらの共存物質はピッチの炭化初期段階で, それ自体の性状

の変化は大きくない。

われわれは, ピッチの炭化初期段階でピッチとともに変化する物質を共存物質とし, ピッチとともに熱処理して, その共存物質の挙動を追求することにより, メソフェースの生成機構の解明を試みた。

本報は上記の観点から, 共存物質としてピッチ中に生成した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メソカーボン・マイクロビーズ¹³⁾を選び, これを再びピッチに添加し, そのピッチをピッチからメソフェースの生成が認められない温度である300°Cおよびそれ以上で熱処理したときのピッチ中のメソカーボン・マイクロビーズの変化を主として偏光顕微鏡で観察したものである。

*1 三井コークス工業(株): 大牟田市合成町1

*2 三井鉱山(株): 中央区日本橋室町2-1-1

*3 九州工業技術試験所: 鳥栖市宿町

2. 実験方法

2.1 試料

実験に用いたメソカーボン・マイクロビーズはコールタールピッチのキノリン可溶分を 430℃, 120 分熱処理し、このピッチ中に生成したメソフェース小球体をキノリン不溶分としてピッチマトリックスから分離して得た Type-C である。このメソカーボン・マイクロビーズ・Type-C の製造法、形状および性状については既報^{13), 14)}のとおりである。

メソカーボン・マイクロビーズを添加するに用いたピッチはメソカーボン・マイクロビーズ・Type-C の原料のコールタールピッチのキノリン可溶分(以下これを QS ピッチと略記する)である。

2.2 メソカーボン・マイクロビーズの QS ピッチへの添加とその熱処理

メソカーボン・マイクロビーズ・Type-C を QS ピッチに 10wt% になるように加え、窒素気流中、毎分 3℃ の昇温速度で、かくはんをしながら 300℃ まで加熱し、この温度に達したら、ただちに室温まで冷却した。つぎにこのピッチを直径 20 mm の試験管に約 10 g 採取し、250℃ に加熱溶解し、窒素気流中毎分 3℃ の昇温速度で、かくはんを行わずに再び加熱し、300~430℃ の所定温度で所定時間保持した。

2.3 偏光顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察

ピッチおよび添加したメソカーボン・マイクロビーズの組織の観察はライツ社製反射偏光顕微鏡を用いて行なった。観察試料はピッチまたはメソカーボン・マイクロビーズを樹脂に埋め込み、常法にしたがって研磨し、調製した。観察はクセノンアークを光源とし、石こう検板をそう入し、直交ニコル下で行なった。

また、ピッチについては JIS-K-2421 の規定に準拠してキノリン不溶分量を測定した。

ピッチに添加したメソカーボン・マイクロビーズをキノリン処理によって、再びピッチ中から分離し、その形状の観察を走査型電子顕微鏡を用いて行なった。観察試料はキノリン不溶分を直径 25 mm の樹脂板上にアルミはくをはり付けた上にアセトンとともに置き、アセトンを蒸発させて調製した。走査型電子顕微鏡は日本電子製 UV-3 型を用い、加速電圧 25 kV で観察した。

3. 実験結果

3.1 熱処理によるピッチ中のキノリン不溶分量の変化

メソカーボン・マイクロビーズ(以下、Type-C とする)を QS ピッチに添加後、300℃, 350℃, 400℃, およ

び 430℃ の各温度において、0 分^{*4}から 240 分の保持時間で熱処理して得たピッチのキノリン不溶分量の変化を Fig. 1 に示す。これはピッチに添加した Type-C の熱処理過程での変化とピッチから新たに生成するメソフェースの量を知るために行なった。

Fig. 1 Changes of quinoline insolubles in pitch

この図から、いずれの熱処理温度においても熱処理時間が 0 分ではキノリン不溶分量は約 7% である。Type-C はピッチに対して 10% 添加したのであるから、添加したメソカーボン・マイクロビーズに対して約 30% 減少したことになる。この値は Type-C のキノリンによる煮沸後の減量、すなわち、いまだメソカーボン・マイクロビーズに付着していたと考えられるピッチ部分(キノリン可溶分)が約 10% である¹⁵⁾のに対して高い値である。このことから Type-C は部分的にピッチ中へ溶解するのではないかと考えられる。すなわち、メソカーボン・マイクロビーズはアントラセンなどの芳香族化合物中で加熱することにより、その積層構造が破壊されることが認められており¹⁴⁾、また顔高¹⁶⁾もメソフェースは多量のピレン中で溶解することを認めている。したがって、ピッチ中の芳香族化合物が溶剤として作用するとともに熱によって部分的にその積層構造が壊され、キノリン可溶となったものと推定される^{*5}。

熱処理温度 300 および 350℃ の場合、240 分熱処理してもキノリン不溶分量の変化は認められないが、400

*4 ここでいう 0 分とはピッチの熱処理時に所定温度に達したらただちに加熱浴から試料を取り出した場合を指す。

*5 メソフェースを構成する分子はピッチ中のベンゼン不溶、キノリン可溶分と同一の分子であり、その分子が積層することによってメソフェースとなるか、あるいは、さらに高分子化した分子が積層したものについては、いまだ明確でない。したがって、メソカーボン・マイクロビーズがピッチ中で壊された積層部分が、ただちにキノリン可溶となる、とすることには疑問がある。

および 430°C では熱処理時間とともに増加し、その増加割合は 430°C 方が大きい。この結果から、熱処理温度 300 および 350°C ではピッチ中の Type-C の成長あるいは新たなメソフェース小球体の生成は認められないが、400°C 以上では Type-C の成長あるいは新たなメソフェース小球体の生成があるものと考えられる。

3.2 ピッチの組織の変化

Type-C を添加したピッチの組織を偏光顕微鏡で観察した。その結果を Fig. 2 に示す。

300°C で 0 分熱処理した場合、ピッチ中には大小さまざまなメソフェース小球体が均一に分布しているのが認められる (Fig. 2-a)。このメソフェース小球体は Fig. 1 の結果から、添加した Type-C と考えられる。この温度で 120 分加熱処理すると、Type-C の大きさはとくに変化は認められないが、その内部に光学的に等方性な物質が小斑点状に存在するのが観察される (Fig. 2-b)。そして、240 分では、Type-C 内部の光学的等方性物質の存在はさらに明確となった。このときの Type-C はピッチの部分 (光学的等方性) との境界が明確でなく、しかも Type-C そのものも Fig. 2-a に示したような、明確な光学的異方性構造体として観察できなかった。350°C で熱処理した場合、0 分で、すでに Type-C の内部には光学的等方性物質の存在が認められた。そして 30 分では Fig. 2-c に示すように小斑点状に存在する光学的等方性物質が増加し、Type-C の異方性構造は明瞭に観察することができなかった。この現象は 400°C で 0 分熱処理した場合も同様である。400°C で 30 分熱処理すると、観察される Type-C は、いずれも著しく大きく、添加した Type-C がピッチ中で成長したものと思われる。そして、その内部には光学的等方性物質が部分的に塊状となって存在するのが認められた。このとき Type-C の異方性構造が再び明瞭に観察された (Fig. 2-d)。この温度で 60 分熱処理すると、Type-C 同志はたがいに合体し、広い光学的異方性領域を形成する。光学的等方性物質はこの光学的異方性領域中で部分的な塊状となって存在する。それとともにピッチの領域ではメソフェース小球体の存在が認められ、その小球体内部には光学的等方性物質の存在は認められなかった。したがって、この小球体は添加した Type-C ではなく、新たに生成したものと思われる。430°C で熱処理した場合、0 分で Type-C は著しく大きく、その内部には多くの光学的等方性物質が塊状として存在する。そして 30 分では Type-C は互いに合体し、光学的異方性領域を形成し、ピッチの領域では内部に光学的等方性物質の存在が認められないメソフェース小球体の生成が観察された。さらに、この温度で 240 分熱処理すると光学的異方性領域の内部には光学的等方性物質は

多くは認められない (Fig. 2-e)。しかし、ピッチの部分と境界付近では光学的等方性物質が小斑点状に存在する部分もあるのが観察された (Fig. 2-f)。

以上のように Type-C を QS ピッチを添加して熱処理を行った場合、添加した Type-C は熱処理条件によって 3 段階に変化するのが認められた。すなわち、①熱処理温度が 300~350°C の場合、添加した Type-C の内部には光学的等方性物質が小斑点状に存在する。このとき偏光顕微鏡下での Type-C はピッチの領域との境界が明確でなく、Type-C そのものも明確な異方性構造体として観察できない。②熱処理温度 400 および 430°C で熱処理時間が短い場合、Type-C は大きく成長し、その内部の等方性物質は①の段階で認められたように小斑点状でなく、球状の塊状状態で存在する。このときの Type-C は明確な異方性構造体として観察される。③さらに、これらの温度で熱処理時間が長くなると、添加した Type-C は互いに合体し、この合体した異方性領域内部には球状の等方性物質がピッチの領域に近い部分で存在する。そして、部分的にはピッチの部分との境界近くでは等方性物質が小斑点状に存在する。

3.3 Type-C の組織および形状の変化

ピッチ中に添加した Type-C 内部に存在する光学的等方性物質について調べるために、300°C で 120 分、400 および 430°C で 0 分熱処理し、これをキノリンに溶解、分散したのち、その不溶分として Type-C を再びピッチから分離し、その組織を偏光顕微鏡で観察した。400°C で 0 分熱処理の写真を Fig. 3 に示す。各ピッチから得られた Type-C はその内部に光学的等方性物質は認められず、400 および 430°C で 0 分熱処理したピッチから得られた Type-C には多数の穴と思われるものが認められた。さらに、走査型電子顕微鏡によって、再分離した Type-C の形状を観察した。それを Fig. 4 に示す。この図からわかるように 400 および 430°C で 0 分熱処理したピッチから分離した Type-C の表面にはいくつかの穴が存在し、さらに、薄い膜のようなものにおおわれていると思われる多数の穴の存在が観察される。これをクラック部分から内部を観察すると、明らかに無数の穴であることが認められる。この結果から、ピッチ中の Type-C 内部に存在していた光学的等方性物質はキノリンによって容易に溶解、抽出される成分であることがわかった。

4. 考 察

QS ピッチに Type-C を添加し、300~430°C で熱処理を行なったとき、Type-C 内部に光学的等方性物質が存在し、この存在状態は熱処理条件によって変化することが認められた。この等方性物質が Type-C 内部に存在す

Fig. 2 Micrographs of pitch heat-treated after the addition of Type-C. (Reflected polarized light, 250 $\times$) (2-a; 300 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 0 min., 2-b; 300 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 120 min., 2-c; 350 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 30 min., 2-d; 400 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 30 min., 2-e, f; 430 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 240 min.)

る理由として、マトリックスであるピッチを構成する分子がType-C内部に入ったものと考えられる。すなわち、Fig. 1に示したQI量の変化とFig. 2に示したType-Cの光学的等方性物質の存在状態を対比して考えてみると、熱処理温度300と350 $^{\circ}$ Cにおいて、熱処理時間が長くなってもキノリン不溶分量はほとんど一定であるにもかかわらず、Type-Cはその内部に光学的等方性物質が出現し、その存在状態が変化する。一方、Type-Cのみをピッチ中に添加した場合と同じ条件で熱処理しても (Fig. 5に示すように) Type-Cの組織はとくに大きな変化は

認められず、また、熱天秤法によって350 $^{\circ}$ Cで加熱した時の減量は約1%であった。このことから、ピッチ中のType-Cそれ自体の熱分解による分解生成物やそれを構成する分子が熱によって分子配向が乱され、その成分が光学的等方性物質になるとは考えられない。なお、Type-Cのアントラセン、ピレンなどの媒体中、300 $\sim$ 500 $^{\circ}$ Cで加熱することにより、Type-Cのもつ球状が破壊され、互いに合体すること、媒体が多量に存在する場合には溶解するが^{(14), (16)}、この場合も本実験で見られた現象は認められていない。

Fig. 3 Micrograph of quinoline insoluble matter separated from pitch heat-treated at 400°C for 0 min. (Reflected polarized light, 250X)

ピッチ中の成分がType-Cの内部に入ること、ならびにその状態が変化するにしたがって、偏光顕微鏡下でのType-Cの観察される状態も変化する。ピッチ中の成分がType-C中で小斑点状に存在するときはType-Cはその異方性構造体として不明確に観察されるが、これはピッチ中の成分がType-C内に入るとき、そのラメラ全体に入るため、分子間距離あるいはラメラ間(積層間)を拡大したためと考えられる。ついで、Type-C間に小斑点状に入ったピッチ中の成分は、あたかもそれらが集合したように球形の塊状となるが、このときType-Cは明確な異方性体として観察される。このとき、Fig. 1に示したキノリン不溶分量が増加していることから、Type-C内の分子間に入っていたピッチ中の成分が部分的に集合するとともに、Type-C内と同じ分子配向をとることによって異方性構造となり、その結果、Type-C内の分子間(あるいはラメラ間)距離が再びもとの状態となったためと思われる。

このような、QSピッチ中のType-Cの熱処理による変化はFig. 2に示したように部分的ではあるが、バルクメソフェースに移行した段階においても、メソフェース中に等方性物質の存在が認められることから、ピッチ類の熱処理による完全なバルクメソフェースに移るあらゆる過程での現象と思われる。従来のピッチ類の熱処理過程において、本実験で示した現象が認められなかったのは、メソフェースの生成が約400°C以上という本実験の

Fig. 4 Scanning electron micrograph of quinoline insoluble matter separated from pitch heat-treated at 400°C for 0 min.

Fig. 5 Micrograph of meso-carbon microbeads Type-C heat-treated at 350°C for 300 min. (Reflected polarized light, 250X)

場合より高い温度であり、そのため、たとえ、メソフェース中にピッチ中の成分が入ったとしても、その成分はただちに異方性構造に変化するためと推定される。したがって、ピッチ類の熱処理過程でのメソフェースの生成、成長過程、とくに成長過程を考えたとき、ピッチ中の成分がメソフェース部分の周開から、メソフェースと同じ分子配向になるように配列しながら成長する過程が考えられるとともに、メソフェース内の分子間(ラメラ間)に入り、これが異方性構造に変化することによって成長する過程もあると考えられる。

なお、真田¹⁷⁾は熱処理過程でメソフェースはピッチ中で膨潤している可能性のあることを、高温X線によるX線パラメーターの変化から示したが、本実験の結果もそれを支持していると考えられる。

文 献

- 1) J.D. Brooks and G.H. Taylor, Carbon, 3, 185 (1965)
- 2) M. Ihatowicz, P. Chiche, J. Deduit, S. Pregermin, and R. Tourant, 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) H. Honda, H. Kimura and S. Sanada, Carbon, 9, 695 (1971)
- 6) Y. Sanada, T. Furuta, H. Kimura and H. Honda, Fuel, 52, 143 (1973)
- 7) H. Marsh, J.M. Foster, G. Hermon and M. Iley, Fuel, 52, 234 (1973)
- 8) H. Marsh, J.M. Foster, G. Hermon, M. Iley and J.N. Melvin, Fuel, 52, 243 (1973)

- 9) たとえば文献 1)
- 10) D.J. Bradford, E. Greenhalgh, R. Kingstoft, A. Senior and P.A. Bailey, Proc. 3rd. Conf. on Ind. Carbon and Graphite, London, (1971) 520
- 11) K.J. Hüttinger, Erdor und Kohle, 26, 21 (1973)
- 12) 山田, 本田, 大井, 学振資料, 117-119-A-3 (1972)
- 13) 本田, 山田, 大井, 福田, 炭素, 1973 [No. 72] 3
- 14) Y. Yamada, T. Imamura, H. Kakiyama, H. Honda, S. Oi and K. Fukuda, Carbon, 12, 307 (1974)
- 15) 山田, 本田, 大井, 炭素, 1974 [No. 77] 39
- 16) 佐藤, 神田, 加茂, 瀬高, 第 26 回炭素材料研究発表会要旨, (1973) 5
- 17) 真田雄三, 私信

記 事

学振第 117 委員会第 134 回会議

昭和 50 年 4 月 17 日, 18 日, 学振第 117 委員会第 134 回会議が東京都千代田区六番町主婦会館において開催された。A, B および C の分科会に下記の資料が提出され, 活発な討論がなされた。

提出資料

- 117-134-A-1 ニードルコークス化におけるピッチ成分の相性について (九大生産科学研) 持田 勲ほか
- 117-134-A-2 石油系重質油の炭化に関する研究 — 原料油組成とコークス特性について —, — 試料 A, C の CTE ピース顕微鏡観察 —
(興亜石油) 角田三尚ほか
- 117-134-A-3 メソフェース含有ピッチの粘度と軟化点
(群馬大工) 大谷杉郎ほか
- 117-134-A-4 ピッチ溶剤分別物の化学構造 — 各種構造解析法の比較について (公資研) 山田能生ほか
- 117-134-A-5 金属蒸気による炭素質の触媒黒鉛化
(群馬大工) 大谷朝男ほか
- 117-134-A-6 多相黒鉛化について — 空気酸化・再加熱処理に伴う乱層構造炭素の挙動
(三重大工) 神谷寛一

- 117-134-B-1 高強度高密度等方性カーボンの試作(1)
(東工大) 鈴木弘茂ほか
- 117-134-B-2 高強度高密度等方性カーボンの試作(2)
(東工大) 鈴木弘茂ほか
- 117-134-B-3 ホウ酸を添加しホットプレス法により得られた高密度黒鉛焼結体中の炭化ホウ素 (B_4C) について
(九工試) 松下泰広ほか
- 117-134-B-4 POCO 黒鉛の結晶性
(原研) 佐々木泰一ほか
- 117-134-B-5 炭素-銅錯体の挙動
(関西大工) 横川親雄ほか
- 117-134-C-01 黒鉛の江崎効果における特異な電流-電圧特性
(電通大) 木村忠正ほか
- 117-134-C-02 黒鉛結晶の電気伝導における電場効果
(慶大工) 藤林良子ほか

なお, 照射に伴う黒鉛の熱起電力の変化が都竹卓郎主査 (C 分科会) (日大理工) より解説された。