加圧下炭素化による 分別ピッチ中でのメソフェーズ生成挙動

稲垣道夫*・後藤兼春*・逆井基次*

(昭和 61 年 3 月 28 日受理)

Formation of Mesophase in Fractionated Pitches under Pressure

Michio Inagaki, Kaneharu Goto and Mototsugu Sakai

Materials Science, Toyohashi University of Technology
Tempaku-cho, Toyohashi 440, Japan

The behavior of mesophase formation at 480 and 500°C under a pressure of 30 MPa was studied on the fractionated pitches with different molecular weights, and compared with that of the original pitch. The formation of mesophase spheres was in a quite different way in each fractionated pitch; the fraction with high molecular weight resulted in a small number of large spheres, some of which were coalesced, and high concentration of small spheres was found in the fraction with low molecular weight.

KEYWORDS: Mesophase, Pitch, Fractions, Optical texture

1. はじめに

ピッチ中でのメソフェーズの生成・成長が、生成する炭素材の構造・組織そして物性に対して強い影響を与えることから、メソフェーズの形成ならびに制御に関する多くの研究がなされている¹⁾。一方、ピッチそのものが広い分子量分布を持つ芳香族化合物の混合物であることから、その平均構造の推定、さらにはその分別物のキャラクタリゼーションが試みられてきた¹⁾。

Inagaki *et al.* は、10~30 MPa 加圧下でピッチの炭素化過程を調べ、700°C までの炭素化で収率が90%以上と高く、しかも高濃度でメソフェーズ小球体が生成すること²⁾ ベンゼン可溶分とベンゼン不溶分とでは生成炭素の光学組織にかなりの違いがあること³⁾を明らかにした。これらの加圧下炭素化では、熱分解によって生成した低分子量の炭化水素ガスを系内に閉じ込めて、炭素質残留物と再度反応させることができ、一定処理温度での系の粘度が常圧下に比べ低くなると考えられる。その結果として、(1)高い炭素化収率が得られ、(2)生成炭素の微細組織を変え得るなどの特徴をもっている。

本研究では、加圧下での炭素材組織の形成過程を明らかにするため、ピッチのベンゼン可溶成分のうち、3種の分子量の異なるフラクションを用いて、加圧下加熱処理によるメソフェーズの生成挙動を検討し、原料ピッチにおける生成挙動と比較した。

2. 実 験

石油系ピッチ (As-240) をベンゼンと *n*-ヘキサンの混合溶媒を用いて分別し⁴⁾ ベンゼン可溶成分のうち、分子量を異にする3種のフラクション F-1, F-3 および F-5 (平均分子量はそれぞれ 380, 590, および 910), および原料ピッチを試料として用いた。これら4種の試料各 0.1 g を、アルゴン雰囲気下で金管 (径 7 mm, 長さ 33 mm) に封入し、オートクレーブを用いて 30 MPa 加圧下、480, 500 および 650°C で、1~42 時間の加熱処理を行った。各保持時間までの昇温速度は約 3°C/min とした。加熱処理後の試料は、金管を開封した後、重さを秤り、収率を求めた。金管底部に生成した固形物をポリエステル樹脂に埋め込み、表面研磨を行った後、偏光顕微鏡を用いて直交ニコル下でその光学組織を観察した。

* 豊橋技術科学大学物質工学系：〒440 豊橋市天伯町
字雲雀ヶ丘 1-1

Fig. 1 Behaviors of mesophase formation in the fractionated pitches.

■: Isotropic, ○: Mesophase sphere, ●: Bulk mesophase, ◐: Coexistence of spheres and bulk mesophase

て、F-1フラクションでは20時間保持後はじめて小球体の生成が認められた。また、F-3、F-5フラクションではメソフェーズが小球体として存在しうる時間範囲が比較的広いのに対して、F-1フラクションでは、小球体の生成と同時に合体したバルクメソフェーズが認められる。

F-5フラクション中に生成するメソフェーズ小球体の数は少ないが、かなり大きく成長する。そして一部合体しても球状を保つ傾向にある (Fig. 2a)。これに対して、F-1およびF-3フラクションでは、非常に高い濃度で小球体が発生し、そのほとんどが単一球である。その大きさはかなり小さく、しかもよくそろっている (Fig. 2bおよびc)。小球体の大きさを正確に比較することは難しいが、F-3フラクションの方が若干大きい傾向にある。また、F-1フラクションではバルクメソフェー

Fig. 2 Optical micrographs of the carbons obtained from fractionated pitches (under crossed nichols).

3. 実験結果と考察

480および500°Cでの加熱処理によるメソフェーズの生成挙動をFig. 1にまとめ、メソフェーズ生成初期過程で観察された代表的な偏光顕微鏡像をFig. 2に示した。分子量の異なる各フラクションにおいて、メソフェーズ小球体の生成にかなり違いのあることがわかる。

F-3、およびF-5フラクションの場合、500°Cでは約5時間ほどの保持時間で球が出現し始めるのに対し

ズが早い時点で生成するが、その合体していない領域との境界は非常にはっきりしており、バルクメソフェーズに接して存在する小球体も完全な単一球であることは興味深い。

一方、原料ピッチのメソフェーズの生成挙動はF-1フラクションのそれに近く、Fig. 2dのように合体球がみられ、大きさの分布も広い。そして、これら球体はかなり短時間でバルクメソフェーズとなる。従って、試料中での光学組織は不均一で、或る領域は等方性のまま残

Fig. 3 Optical micrographs of the carbons obtained at 650°C after 20 hours from the fractionated pitches (under crossed nichols).

っているのに対して、別の領域では多くの小球体が生成し、さらに、合体の進んだ領域さえ認められた。

650°C、20時間の加熱処理によるバルクメソフェーズの光学組織をFig. 3に示した。4種の試料におけるバルクメソフェーズの光学単位は、F-5、F-3、原料ピッチ、F-1の順に小さくなっていることが認められる。すなわち、分子量が減少するほど生成するバルクメソフェーズの光学単位が小さくなる。このことは、F-5フラクションの様に長時間小球体が存在し、ゆっくりと合体する場合は光学単位が大きくなるのに対して、F-1フラクションの様に或る保持時間経過した後には多量の小球体が発生し直ちに合体する場合は光学単位は小さくなると考えられる。しかし、本研究では比較的、径の小さな金管を用いていることから、メソフェーズ小球体からバルクメソフェーズになる過程で、器壁が何らかの影響を与えていることも予想される。

ピッチを溶媒分別することによって、分子量を異にする各フラクションのメソフェーズの生成挙動を明らかに

することができた。我々の結果は、糸井ら⁵⁾がピッチを溶剤分別し、各フラクションを窒素気流下で加熱処理した場合における分子量とメソフェーズ生成速度の関係とはほぼ一致している。今後、常圧下、加圧下いずれの炭素化においてもメソフェーズの生成挙動を検討する際には平均分子量に注目して研究を進める必要があろう。

文 献

- 1) 稲垣道夫“炭素材料工学” 日刊工業新聞社(1985) 238.
- 2) M. Inagaki, M. Isihara and S. Naka, *High Temp., -High Press.* 8(1976) 279.
- 3) M. Inagaki, K. Kuroda M. Sakai, E. Yasuda. and S. Kimura, *Carbon* 22(1984) 335
- 4) M. Sakai, M. Yosihara and M. Inagaki, *Carbon* 19(1981) 83
- 5) 糸井正明, 杉岡泰蔵, 西谷 博, 第12回炭素材料学会年会要旨集(1985) 120.