



Title	コールタールピッチから得られたメソカーボンマイクロビーズの ¹³ C-NMRおよびESRによる化学構造の検討
Author(s)	山口, 千春; 松好, 弘明; 徳満, 勝久; 馬場, 澄子; 熊谷, 治夫; 真田, 雄三
Citation	炭素, 1994(164), 193-198 https://doi.org/10.7209/tanso.1994.193
Issue Date	1994-10-17
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/79397
Rights	著作権は炭素材料学会にある、利用は著作権の範囲内に限られる
Type	article
File Information	Tanso 164 193-198.pdf



[Instructions for use](#)

コールタールピッチから得られた メソカーボンマイクロビーズの ^{13}C -NMRおよびESRによる化学構造の検討

山口千春, 松好弘明, 徳満勝久*,
馬場澄子**, 熊谷治夫***, 真田雄三***

(平成5年6月7日受理)

Study on Chemical Structure of Meso-Carbon Microbeads Made from Coal-Tar Pitches by ^{13}C -NMR and ESR Methods

Chiharu Yamaguchi, Hiroaki Matsuyoshi, Katsuhisa Tokumitsu*,
Sumiko Baba**, Haruo Kumagai*** and Yuzo Sanada***

Torishima Works, Osaka Gas Co., Ltd., Osaka 554, Japan

* Research & Development Center, Osaka Gas Co., Ltd., Osaka 554, Japan

** Fundamental Research Laboratories, Osaka Gas Co., Ltd., Osaka 554, Japan

*** Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060, Japan

The ^{13}C -NMR(Nuclear Magnetic Resonance) and ESR(Electron Spin Resonance) analyses were applied to four kinds of coal-tar pitches as raw material, and to the fractions of toluene insoluble-quinoline soluble(β -resin) and quinoline insoluble(QI) which were components of meso-carbon microbeads(MCMB) prepared from the heat-treatment of raw materials.

It should be noted that QI had higher average molecular weight and more developed aromatic ring structure than β -resin, while QI and β -resin had almost the same aromaticity. Therefore, it was plausible that the change from raw material to β -resin was mainly caused by the increase of aromaticity, while the change from β -resin to QI was mainly caused by the development of aromatic ring structure. Furthermore, the content of bridged carbon locating between two aromatic rings was markedly reduced by the heat-treatment. It was found out that the yield and development of aromatic ring structure of MCMB were positively correlated with the average molecular weight and the content of bridged carbon of raw material as well.

KEYWORDS: *Meso-carbon microbeads, Coal-tar pitch, NMR, ESR*

大阪ガス(株)西島製造所: 〒554 大阪市此花区西島
5-11-151

* 大阪ガス(株)開発研究所: 〒554 大阪市此花区西島
6-19-9

** 大阪ガス(株)基盤研究所: 〒554 大阪市此花区西島
6-19-9

*** 北海道大学工学部: 〒060 札幌市北区北13条西8丁
目

1. 結 言

コールタールやピッチ、石油系重質油等の瀝青物を350℃から500℃の温度で加熱すると、低分子化合物が重縮合反応を繰返し、高分子化する過程で光学的異方性の小球体が生成してくる。さらに加熱を続けると小球体が成長し粒径が大きくなると共に互いに合体し、最終的には全体がコークスへと変化する。メソカーボンマイクロビーズは、熱処理により生成した小球体を合体が進む前にマトリックスより分離したものである。Taylor¹⁾らはメソカーボンマイクロビーズはラメラが積層した構造を持つことを確認している。また、ZimmerとWhite²⁾は各ラメラが縮合多環芳香族化合物より構成されていると提唱している。

メソカーボンマイクロビーズは黒鉛類似の構造を有するため、高温型原子炉用黒鉛材、放電加工用電極およびメカニカルシール等の高密度等方性炭素材として用いられている³⁾。工業的に製造されているメソカーボンマイクロビーズには、キノリン不溶成分(QI成分)の周りにトルエン不溶-キノリン可溶成分(β 成分)がある程度存在する。この β 成分が高密度等方性炭素材の機械的性能の発現のためには不可欠な成分であると考えられている^{4),5)}。(本報告では以降、熱処理により生成したQI成分に β 成分を含めてMCMBと略記する。)

MCMBの生成および性状は原料となるコールタールやピッチ、石油系重質油等の瀝青物の組成および化学構造に強く影響を受ける。しかし、これらの原料は重質であり溶剤不溶分を多く含むため通常の分析手法を用いて組成や化学構造を精度良く決定することは困難であった。また、MCMB自身もほとんどの溶剤に不溶であるため、これまでは元素分析およびIR分析等の化学的な分析と電子顕微鏡、偏光顕微鏡およびX線回折等による形状と組織の観察ならびに結晶化度の測定が主な分析手法であった⁶⁾⁻¹⁷⁾。

著者らは、先にピッチ等の重質炭化水素化合物についてESR (Electron Spin Resonance), ¹³C-NMR (Nuclear Magnetic Resonance)の測定を行い、その結果から高軟化点で溶剤不溶分の多いピッチ等でも分子構造、分子量および分子運動性に関する情報が精度良く得られることを報告した¹⁸⁾。本研究ではこの手法をMCMBに応用し、4種類のコールタール原料を試料に用い、原料の化学構造の相違がMCMBの収率および性状に及ぼす影響について検討した。

2. 実 験

2.1 原料の調製とMCMBの製造

4種類のコールタールを予め加圧ろ過によりフリーカーボンを取り除いた後、真空蒸留により軽質成分を除去し、軟化点を80℃に調整した。

上記の軟化点を80℃に調整した4種類の原料(A, B, C, D)を内容積1lのオートクレーブに500g仕込み、反応圧力4atm、反応温度430℃で8時間熱処理した。

得られた熱処理物1gに対し、キノリン20mlを加え、75℃で30分間加熱した後、ガラスフィルター(孔径5~10 μ m)で吸引ろ過し、残渣をキノリン10mlで4回、アセトン10mlで5回洗浄し、フィルター上の残渣分を乾燥しキノリン不溶分(QI成分)を得た。一方、 β 成分は以下の操作により調製した。熱処理物1gに対しトルエン50mlを加え、110℃で30分間煮沸還流した後、ガラスフィルターで吸引ろ過し、残渣をトルエン50mlで4回、アセトン10mlで5回洗浄しフィルター上の残渣分を乾燥してトルエン不溶分(TI成分)を取得した。このTI成分に対し上記のキノリン洗浄処理を行い、得られたキノリン可溶分を濃縮、乾燥し β 成分(TI-QS成分)を調製した。

2.2 分析

元素分析はパーキンエルマー社製2400CHNコーダーを用いて測定した。

原料および β 成分の¹³C-NMRスペクトル測定用試料の調製は既報¹⁸⁾に従った。測定は日本電子製GX-270スペクトロメーターを用い、170℃に加熱した熔融状態でゲート付アカプリング法により行った。得られたスペクトルの芳香族部分からキノリンに由来する部分を計算により除去し、各シグナルの面積比から芳香族炭素、側鎖メチル炭素、2つの芳香環に挟まれたメチレン炭素である架橋炭素および環状のメチレン炭素であるナフテン炭素の割合¹⁸⁾を求め、さらにこれらの割合から芳香族炭素分率(f_a)を求めた。側鎖メチル炭素、架橋炭素およびナフテン炭素の帰属をFig.1に示した。

QI成分の¹³C-NMRスペクトルの測定は日本電子製FX-100NMR装置を用いて、固体CP/MAS法により行った。固体CP/MAS法により得られたスペクトルは、線幅が広く互いに重なりあっているためスペクトルを波形解析により分割し f_a 値を算出した¹⁹⁾。波形解析の際に用いた各シグナルの関数はコールタールを熱処理して得られた β 成分を試料に用いた予備実験により求めた。具体的には、 β 成分を溶融法とCP/MAS法で測定し、CP/MAS法のスペクトルを波形解析する際に、実測スペクトルにフィットする範囲内で f_a 値が溶融法の f_a 値に近づくシグナルの関数を選んだ。ここで選んだシグナル関数を用い予備実験としてMCMBの β 成分を測定した結果、溶融法と固体CP/MAS法の f_a 値はそれぞれ0.968と0.970であり非常に近い値を示した。

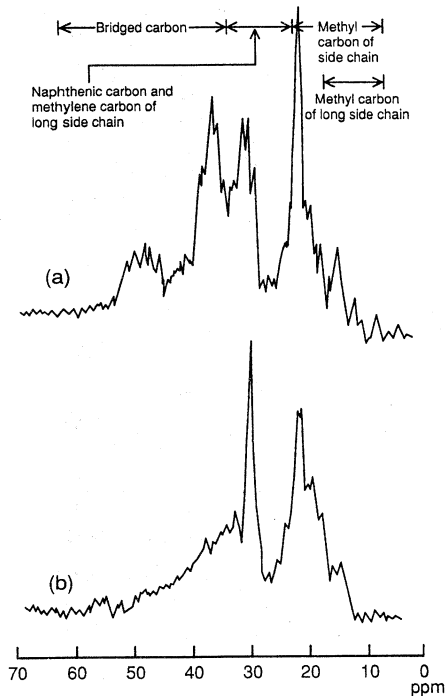


Fig.1 ¹³C-NMR spectra of raw material B (a) and β -resin derived from raw material B with heat treatment at 430°C (b).

ESR スペクトルはブルッカー製 ESP300E スペクトロメーターを用い室温で測定した。試料は石英製試料管中で 10^{-5} Torr 以下に減圧した。ESR スペクトルよりスピンの濃度および1次微分スペクトルのピーク間の線幅 ΔH_{msl} を求めた^{18),20)}。

3. 結果と考察

3.1 原料の化学構造と β 成分およびQI成分の化学構造との関係

原料の化学構造の相違と熱処理により生成する β 成分およびQI成分の構造との関係を明らかにするため、C/H原子比、 f_a およびスピンの濃度等のパラメーターについて原料と β 成分およびQI成分との比較を行った。

C/H原子比は比較的容易に得られる構造パラメーターの一つであり、石油系重質油に関しては芳香族環化反応の進行との関係等が検討されている²¹⁾。本研究で用いた原料の元素分析値をTable 1に示した。また、各原料を430°Cで熱処理して得られた β 成分およびQI成分の収率と元素分析値をTable 2および3にそれぞれ示した。すべての試料で β 成分およびQI成分のC/H原子比は原料よりも大きな値を示した。今回用いた原料のC/Hはほぼ同

Table 1 Analytical data of raw materials.

Raw materials	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	O+S ¹⁾ (wt%)	C/H (-)
A	92.9	4.7	1.4	1.0	1.7
B	93.7	4.7	1.2	0.4	1.7
C	92.2	4.4	1.1	2.3	1.8
D	93.9	4.6	1.2	0.3	1.7

1) difference.

Table 2 Yields and analytical data of β -resins derived with heat treatment at 430°C¹⁾.

Raw materials	Yield (wt%)	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	O+S ²⁾ (wt%)	C/H (-)
A	14.8	92.8	3.6	1.7	1.9	2.2
B	16.7	94.0	3.5	0.9	1.6	2.3
C	16.6	91.7	3.3	1.4	3.6	2.3
D	15.0	94.1	3.6	1.4	0.9	2.2

1) 4atm, 8hr.

2) difference.

Table 3 Yields and analytical data of QI derived with heat treatment at 430°C¹⁾.

Raw materials	Yield (wt%)	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	O+S ²⁾ (wt%)	C/H (-)
A	6.7	91.5	3.5	1.3	3.7	2.2
B	8.9	93.8	3.4	1.0	2.2	2.3
C	8.3	92.8	2.9	1.1	3.2	2.7
D	5.1	90.5	2.8	0.3	6.4	2.7

1) 4atm, 8hr.

2) difference.

じ値を示しており、熱処理後の β 成分のC/Hも相違は認められなかった。しかし、QI成分のC/Hには若干の相違が認められ、 β 成分およびQI成分の収率も原料による相違が認められた。原料のC/H原子比がほぼ同じであるにもかかわらず、熱処理によって生成するQI成分のC/H原子比および β 成分、QI成分の収率に相違が認められることから、原料のC/H原子比により本反応系で生成されるMCMBの収率や性質を予測することは困難であることが理解される。

Fig.2に原料の f_a と熱処理後の β 成分およびQI成分の f_a との関係を示した。 f_a は重質化の程度を表すパラメーターであり、 f_a の増加は芳香族炭素数の増加を意味している。 β 成分およびQI成分の f_a は原料段階での傾向を引き継いでおり、 f_a の大きな原料からは f_a の大きな β 成分およびQI成分が生成されている。また、 β 成分およびQI成分の f_a 値は原料よりも大きいことから、熱処理によるMCMB製造過程において f_a 値が増大することが確認され

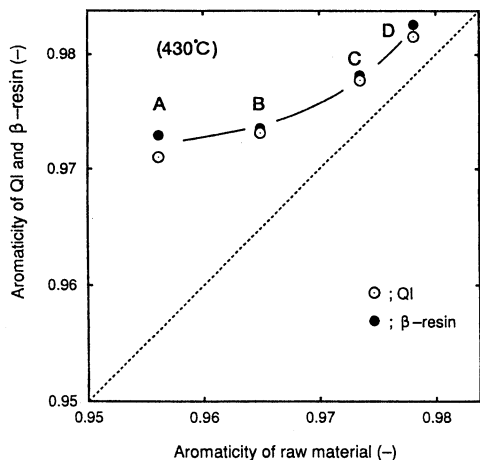


Fig.2 Relation between the aromaticity (f_a) of raw materials and those of QI and β -resins derived with heat treatment at 430°C.

た。特に f_a 値の小さい原料の場合ほどこの傾向が顕著であった。一方、同一原料から得られた β 成分とQI成分の f_a 値に大きな相違は認められなかった。 β 成分は原料からQI成分を生成する際の中間生成物と考えられる。したがって、この結果は本反応系では原料から β 成分を生成する際に f_a 値は大きく変化するが、 β 成分がQI成分へ変化する場合に f_a はほとんど変化しないことを示している²²⁾。

以上の結果から、コールタールを原料としMCMBを製造する場合、原料の f_a 値の相違から生成する β 成分およびQI成分の f_a 値の相違をある程度予測可能であること、また β 成分の f_a 値からQI成分の f_a 値が推定可能であることが示唆された。しかし、原料の f_a 値と β 成分、QI成分の収率との間には相関は認められなかった。

Fig.3に原料のスピン濃度と生成した β 成分およびQI成分のスピン濃度との関係を示した。コールタール等の重質炭化水素化合物の場合、スピン濃度と分子量は良好な相関を持つものと考えられる^{18),20)}ことから、 β 成分とQI成分は原料と比較してスピン濃度が高い、すなわち、分子量が大きく、しかも β 成分とQI成分ではQI成分の方が分子量は大きいことが分かった。さらに、QI成分の分子量は原料のそれが関与し、分子量の大きい原料からは分子量の大きいQI成分が生成すると考えられる。しかし、 β 成分の分子量は原料の分子量が大きくなるにしたがって小さくなった。その理由は、熱による重縮合反応が低分子量成分は β 成分へ、 β 成分はQI成分へと変化することにより進行し、かつMCMB中のスピン濃度が原料によらず一定であるとすれば、スピン濃度はQI成分の方が

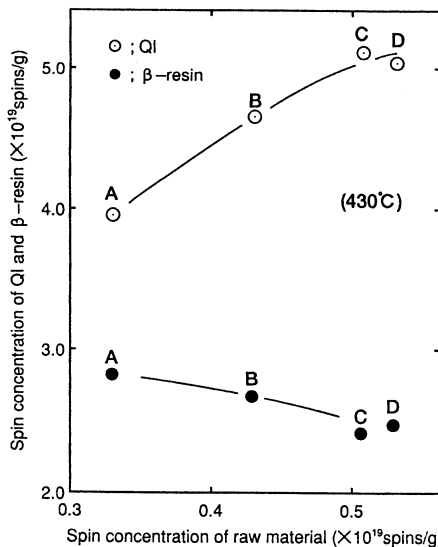


Fig.3 Relation between the spin concentrations of raw materials and those of QI and β -resins derived with heat treatment at 430°C.

β 成分より高いことから、スピン濃度の高いQI成分が生成することによって相対的に β 成分のスピン濃度が低くなったと考えられる。

ESRの1次微分スペクトルのピーク間の線幅(ΔH_{msl})はコールタール等の重質炭化水素の場合、芳香族環構造の発達、広がり、平面性の程度を表すパラメーターであり、狭いほど環構造が発達していることを示すと考えられるが²³⁾⁻²⁷⁾、今回の反応条件では原料と β 成分およびQI成分との間に明確な相関は認められなかった。

3.2 原料の化学構造と β 成分およびQI成分の収率との関係

3.1で述べた原料の構造を表す四つのパラメーターの中で、熱処理後の β 成分およびQI成分の収率と相関のあるパラメーターは存在しなかった。これは原料の熱処理によりMCMBを製造する際、 β 成分およびQI成分の収率は他の要因により支配されていることを示している。そこで、原料の熱処理による化学構造変化を詳細に検討するため、原料と β 成分の¹³C-NMRスペクトルの比較を行った。原料Bおよび原料Bを熱処理して得られた β 成分の¹³C-NMRスペクトルの一部をFig.1に示した。原料では明確に現れていた33ppmから60ppmの架橋炭素のピークが、熱処理により著しく減少していることがわかる。熱処理による各脂肪族炭素の変化を明らかにするため、原料および β 成分の¹³C-NMRスペクトルから側鎖炭素、ナフテン炭素および架橋炭素の割合を求めFig.4に示した。側鎖炭素およびナフテン炭素の熱処理による

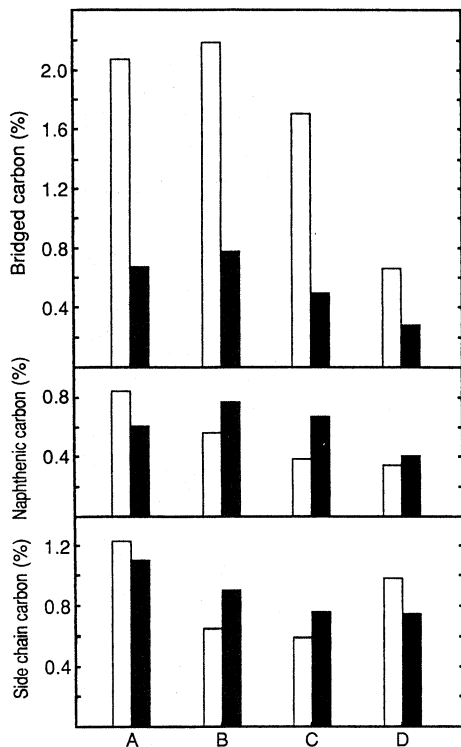


Fig.4 The variation of chemical structure for raw materials (□) and β-resins derived with heat treatment at 430°C (■).

変化は原料によって異なり系統的な変化は示していない。これに対し架橋炭素は今回用いたすべての原料で様に減少している。この結果はコールタールを原料としてMCMBを製造する際に架橋炭素が重要な反応点になっていることを示すものと考えられる。そこで、原料1分子中に存在する架橋炭素数を下記の式で算出した。

1分子中の架橋炭素数

$$=(\text{平均分子量}) \times (\text{Cwt\%/1200}) \times (\text{架橋炭素\%/100})$$

ここで、原料の平均分子量はスピン濃度を用いて既報の方法により算出した¹⁸⁾。計算により求めた分子量は原料A=200, B=220, C=260, D=270であった。

上記の式より算出した原料1分子中の架橋炭素数とβ成分およびQI成分の収率との関係をFig.5に示した。QI成分の収率と架橋炭素数は良好な相関を示しており、架橋炭素数の増加に従いQI成分の収率は増加している。β成分の場合、架橋炭素数の低い領域では収率と明確な相関を示さなかったが、架橋炭素数の多い領域ではQI成分と同様に良い相関が認められた。

以上の結果から、コールタールを原料としMCMBを

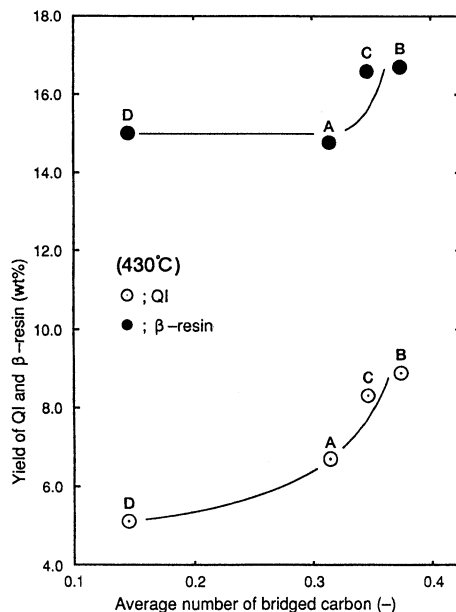


Fig.5 Relation between the average number of bridged carbon per average molecule in raw materials and the yields of QI and β-resins derived with heat treatment at 430°C.

製造する場合、β成分およびQI成分は分子中の架橋炭素が減少することによって生成し、収率は原料中の架橋炭素の数に大きく影響されることが明らかとなった。

次に、原料の架橋炭素数と生成したβ成分およびQI成分の構造との関係を明らかにするために、架橋炭素数とESRスペクトルのピーク間線幅(ΔHmsl)との関係をFig.6に示した。β成分のピーク間線幅は原料の架橋炭素数によらずほぼ一定の値を示したが、QI成分のピーク間線幅は架橋炭素数の増加に従い減少した。先に述べたようにESRスペクトルのピーク間の線幅は芳香族分子の環構造の発達、広がり、平面性の程度を表すパラメーターと考えられ、架橋炭素数の大きな原料からは環構造の良く発達したQI成分が生成することが明らかとなった。また、β成分のピーク間線幅が架橋炭素によらず一定であること、3.1で述べたようにβ成分とQI成分では f_2 値に大きな相違がないことから、原料からβ成分への変化は主として芳香族炭素数の増加であり、β成分からQI成分への変化は芳香族分子の環構造の発達によるものと推察される。

4. 結 論

本研究により、以下のことが明らかとなった。

- (1) 重質であり溶剤不溶分を多く含むMCMBのキャラク

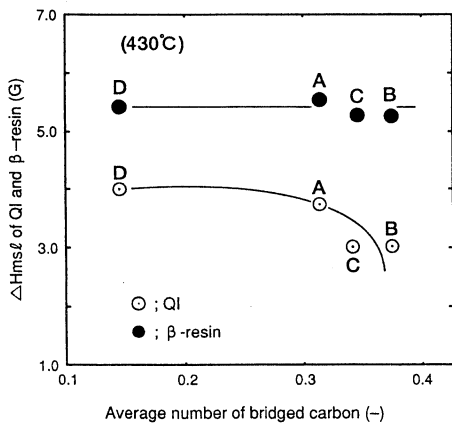


Fig.6 Relation between the average number of bridged carbon per average molecule in raw materials and peak to peak line width (ΔH_{msl}) of QI and β -resins derived with heat treatment at 430°C.

タリゼーションには¹³C-NMRおよびESRが有効であることがわかった。すなわち、QI成分は β 成分と比較して高いスピン濃度と狭いESRのピーク間線幅を示すことから、大きな分子量と芳香族環の発達した構造を持つが、 f_a 値から芳香族炭素数には、大きな差がないことが確認できた。また、MCMBのスピン濃度および f_a 値は、原料のそれらの値から予想可能なことが明らかになった。(2) 熱処理による構造変化は、脂肪族架橋炭素の減少並びにスピン濃度の増加が特に顕著であった。MCMBの収率及び芳香族環構造の発達度合いは、原料のスピン濃度と架橋炭素数から予想可能なことが見出された。

文 献

- 1) J. D. Brooks and G. H. Taylor, *Carbon* **3** (1965) 185-193.
- 2) J. E. Zimmer and J. L. White, Disclination Structure in Carbonaceous Mesophase and Graphite (1976) p.16-35, Aerospace Report.
- 3) 山田泰弘, 柴田 薫, 本田英昌, 大井章市, 炭素 **1977** [No.88] 2-8.
- 4) 福田典良, 本間 信, 長沢 健, 第11回炭素材料学会年会, 京都, 1984.12.5-7, A-310.
- 5) 竹川東明, 塩出哲夫, 奥山泰男, 森下良彦, 関口優紀, 第15回炭素材料学会年会, 仙台, 1988.12.7-9,

- 2B11.
- 6) H. Honda, H. Kimura, Y. Sanada, S. Sugawara and T. Furuta, *Carbon* **8** (1970) 181.
- 7) 本田英昌, 山田泰弘, 石油学会誌 **16** (5) (1973) 36-41.
- 8) 大井章市, 山田泰弘, 本田英昌, 炭素 **1973** [No.72] 3-7.
- 9) 山田泰弘, 小林和夫, 本田英昌, 槌谷正俊, 松下泰広, 炭素 **1976** [No.86] 101-106.
- 10) T. Imamura, Y. Yamada, S. Oi and H. Honda, *Carbon* **16** (1978) 481-486.
- 11) D. Auguie, M. Oberlin and A. Oberlin, *Carbon* **18** (1980) 337-346.
- 12) I. Mochida, K. Maeda and K. Takeshita, *Carbon* **16** (1978) 459-467.
- 13) M. Kodama, T. Fujiura, E. Ikawa, K. Esumi, K. Meguro and H. Honda, *Carbon* **29** (1991) 43-49.
- 14) Y. Yamada, T. Imamura, H. Kakiyama, H. Honda, S. Oi and K. Fukuda, *Carbon* **12** (1974) 307-319.
- 15) 真田雄三, 古田 毅, 熊井順二郎, 木村英雄, 石油学会誌 **18** (2) (1975) 113-118.
- 16) 真田雄三, 古田 毅, 熊井順二郎, 木村英雄, 石油学会誌 **16** (5) (1973) 409-414.
- 17) 真田雄三, 石油学会誌 **15** (3) (1972) 182-188.
- 18) 山口千春, 水取重司, 馬場澄子, 熊谷治夫, 真田雄三, アロマティックス **44** (1992) 17-23.
- 19) 馬場澄子, 松井久次, 中村卓爾, 燃料協会誌 **70** (12) (1991) 1151-1159.
- 20) 金子友彦, 横野哲朗, 真田雄三, 炭素 **1991** [No.149] 225-230.
- 21) 真田雄三, 石油学会誌 **16** (1973) 357.
- 22) 槌谷正俊, 長谷義彦, 伊藤善治, 山田泰弘, 本田英昌, 炭素 **1975** [No.82] 107-113.
- 23) 山口千春, 松好弘明, 水取重司, 馬場澄子, 熊谷治夫, 真田雄三, 炭素 **1994** [No.162] 78-83.
- 24) 相馬純吉, 燃料協会誌 **48** (505) (1969) 274-285.
- 25) T. Kaneko, L. E. Henao, T. Yokono, T. Ehara and Y. Sanada, *J. Mater. Sci. Letters* **9** (1990) 351-352.
- 26) L. S. Singer, I. C. Lewis, D. M. Riffle and D. C. Doetschman, *J. Phy. Chem.* **91** (9) (1987) 2408-2415.
- 27) D. C. Doetschman, D. Mustafi and L. S. Singer, *J. Phy. Chem.* **92** (12) (1988) 3663-3669.