



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	炭素質メソフェーズ液晶の積層構造
Author(s)	佐々木, 正秀; Sasaki, Masahide; 真田, 雄三 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 143, 81-87
Issue Date	1988-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42141
Type	departmental bulletin paper
File Information	143_81-88.pdf



炭素質メソフェーズ液晶の積層構造

佐々木 正 秀 真 田 雄 三
(昭和63年6月30日受理)

Stacking Structure of Aromatic Molecule in Carbonaceous Mesophase

Masahide SASAKI and Yuzo SANADA
(Received June 30, 1988)

Abstract

Optical anisotropic mesophase spheres appear in isotropic matrix when petroleum heavy oils, coal tar pitches and some kinds of organic compounds are heat-treated at temperatures of early stage of carbonization. It is so far believed that the mesophase is composed of stacked lamellae in which large aromatic sheets are aligned parallel to each other and shows liquid crystal behaviours.

From the relation between density and H/C of various pitches, remarkable increase is not observed at the temperature range of mesophase formation ($H/C < 0.45$). It is clarified that the density of carbonaceous mesophase is closed to super cooled liquid density rather than lattice density. It is concluded that the planar lamellae in carbonaceous mesophase are not aligned in parallel completely.

1. 序 論

石油系直留重質油、熱分解重油、コールタールピッチなどを523~823 Kの間で加熱すると、熱分解反応が起こり、ガス、軽質留分が逸脱し、液状の残さ中では重縮合が起こる。さらに加熱を続けると最終的には固化する。このような熱処理物を冷却して偏光顕微鏡で観察すると、試料中に光学的異方性を示す液晶の一種、いわゆるメソフェーズが生成する。液晶とは、液体としての流動性を持つとともに結晶と同様な光学的異方性を持つ物質の一状態である。

メソフェーズ中では数環~10環程度の縮合多環芳香族平面分子が、互いに平行に積み重なった構造を有している。この分野の先駆的研究が、BrooksとTaylorによってなされ、最初に液晶状の小球体が現われこれが次第に成長し、ついで合体を経て全面にわたるようになるという典型的な経路が示された。さらに彼らは、メソフェーズ単一球体(通常結晶における単結晶に相当する)の薄片の試料についての制限視野電子線回折像を解析した結果、メソフェーズ球体は繊維状

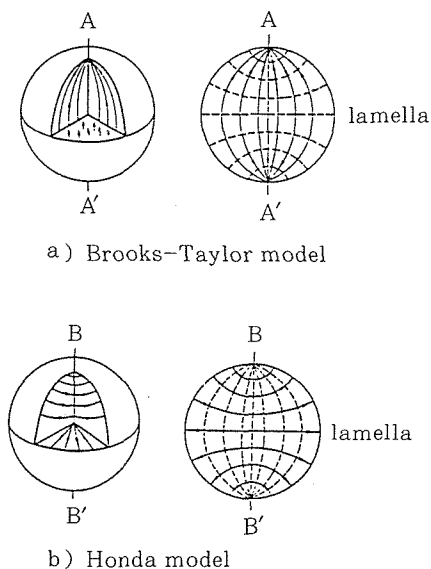


Fig. 1 Stacking of lamella in carbonaceous of mesophase spherule; (a): Brooks-Taylor model, (b): Honda model

の構造ではなくラメラ*構造をしていることを認め、Fig. 1 に示すような構造を提案した。その後多くの研究者が種々の手法を用いてメソフェーズの積層構造について調べ、Brooks-Taylor のモデルの正しいことが確かめられている^{1,2,3)}。

メソフェーズ中の構成分子の積層構造は炭素の構造にほぼそのまま引きつがれるため、メソフェーズは炭素の前駆体とみなされる。したがって炭素材料の特性の制御はメソフェーズの積層構造を設計することから始まる。本報では、炭素化初期段階におけるメソフェーズ中の縮合多環芳香族分子の積層構造について、比重と元素組成 (H/C) から検討した。

2. 実 験

2.1 試料の調整と比重の測定

ナフサタールピッチならびにコールタールピッチを663~703 K の範囲で保持時間を変え、熱処理をした。熱処理条件はメソフェーズ球晶の生成直後の物から、成長してさらに合体が完了した物までの範囲をカバーしている。このような熱処理試料を浸漬法により293 K (20°C) における比重を求めた。浸漬液は水で、試料とのぬれをよくするため界面活性剤を用いた。同じ試料についてキノリン抽出によるメソフェーズの定量及び元素分析から H/C (原子比) を求めた。

2.2 純物質の比重の計算

本実験で用いたメソフェーズを構成すると考えられる縮合多環芳香族分子の格子比重、過冷却液体比重の計算方法を以下に示す。

*縮合多環芳香環の平面分子がある程度集まったものをラメラ (lamella) という。

1) 純物質の格子比重^{4,5)}

Table 1 に種々の芳香族炭化水素の H/C, 結晶系及び格子比重を示す。ナフタレン (C₁₀H₈) の場合, 結晶系は単斜晶系に属し, 格子定数はそれぞれ, a=0.8235nm, b=0.6003nm, c=0.8658 nm, $\alpha=\gamma=90^\circ\beta=122.917^\circ$ である。空間群は P2₁/a で単位格子中の分子数は 2 である。まず単位格子の体積は, $V=abc \cdot \sin\beta$ で表わされる。単位格子中には 2 個のナフタレンが存在するのでそのグラム数は, 2M/N で示され(M:分子量, N:アボガドロ数), 従って, 格子比重は $d=2M/(MV)=1.184$ となる。以下同様に計算した結果を Table 1 に示した。なお斜方晶系の場合, 単位格子中の分子数は 4 となる。

2) 過冷却液体比重

試料を過冷却液体とみなした場合の分子容を求める式を以下に示す⁶⁾。

$$V_M = M/d = 9.9C + 3.1H - (9.1 - 3.65H/C)R + \Phi_M$$

なお, C: 分子中の炭素原子の数, H: 分子中の水素原子の数, R: 芳香環数, Φ_M : 分子末端の効果 (今回は $\Phi_M = 0$ とした) である。

Table 1 Crystal form and lattice and liquid densities of aromatic hydrocarbons

compound	formula	crystal form	lattice density	liquid density	H/C
benzene	C ₆ H ₆	rhombic	1.062	1.077	1.000
naphthalene	C ₁₀ H ₈	monoclinic	1.184	1.151	0.800
anthracene	C ₁₄ H ₁₀	monoclinic	1.242	1.187	0.714
naphthacene	C ₁₃ H ₁₂	triclinic	1.247	1.209	0.667
pentacene	C ₂₂ H ₁₄	triclinic	1.333	1.225	0.636
hexacene	C ₂₆ H ₁₆	triclinic	1.325	1.235	0.615
fluorene	C ₁₃ H ₁₀	rhombic	1.212	1.128	0.769
phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	monoclinic	1.178	1.187	0.714
pyrene	C ₁₆ H ₁₀	monoclinic	1.301	1.248	0.625
triphenylene	C ₁₈ H ₁₂	rhombic	1.292	1.209	0.667
chrysene	C ₁₈ H ₁₂	monoclinic	1.301	1.209	0.667
1, 2-benzanthracene	C ₁₈ H ₁₂	monoclinic	1.264	1.209	0.667
3, 4-benzphenanthrene	C ₁₈ H ₁₂	rhombic	1.265	1.209	0.667
perylene	C ₂₀ H ₁₂	monoclinic	1.339	1.258	0.600
1, 2-benzpyrene	C ₂₀ H ₁₂	rhombic	1.283	1.258	0.600
1,2,5,6-dibenzanthracene(A)	C ₂₂ H ₁₄	monoclinic	1.299	1.225	0.636
1,2,5,6-dibenzanthracene(B)	C ₂₂ H ₁₄	rhombic	1.305	1.225	0.636
picene	C ₂₂ H ₁₄	rhombic	1.270	1.225	0.636
3,4,5,6-dibenzphenanthrene(A)	C ₂₂ H ₁₄	monoclinic	1.276	1.225	0.636
3,4,5,6-dibenzphenanthrene(B)	C ₂₂ H ₁₄	monoclinic	0.420	1.225	0.636
1,12-benzperylene	C ₂₂ H ₁₂	monoclinic	1.348	1.301	0.545
tetrabenznaphthalene	C ₂₆ H ₁₆	monoclinic	1.301	1.235	0.615
coronene	C ₂₄ H ₁₂	monoclinic	1.384	1.342	0.500
ovalene	C ₃₂ H ₁₄	monoclinic	1.487	1.397	0.438
di-p-xylylene	C ₁₆ H ₁₆	tetragonal	1.213	1.057	1.000

ナフタレン ($C_{10}H_8$) の場合, $C=10$, $H=8$, $R=2$ より, $V_M=111.4$ となり, 従って, 過冷却液体比重は $d=128.2/111.4=1.150$ となる。同じく計算結果を Table 1 に示した。

3. 結果と考察

メソフェーズの生成直後の試料の比重は, 約1.30であった。熱処理の進行に伴ってメソフェーズ含有量は増大し, 比重もそれに比例して増加する。この比重を H/C に対してプロットしたのが Fig. 2 で, 試料の相違にもかかわらず1本の直線で整理される。またこの図では, 原試料ピッチをベンゼン, エーテル, 二硫化炭素を用いて溶剤分別した試料の比重と H/C の関係も併せてプロットした。Fig. 2 から明らかなように, 本実験範囲内では原試料ピッチの比重と H/C の間には直線関係がある。言い換えると, 熱処理により芳香族環化反応が進行すると共に比重が増大することに他ならないが, メソフェーズの生成が認められる $H/C=0.45$ 以下の範囲で, 整然とした多環芳香族分子の積層が起これば直線は図中の概略図に示すように, 上に折れ曲がるはずである。完全な黒鉛結晶の場合は $d^0_4=2.25$ となる。実際にはこのような事実がみられないので, メソフェーズは Fig. 3 に示すように一種の過冷却液体に近いと考えられる。

Fig. 3 はメソフェーズを構成していると考えられる縮合芳香族系純物質の格子比重, 過冷却液体比重 (計算値) を H/C に対してプロットした。同図には熱処理してメソフェーズを含んだナフサタールピッチ, コールタールピッチ試料についての実測比重と H/C についてもその範囲を示した。ピッチの熱処理物は上記の諸比重よりも, 同じ H/C の値に対して常に小さい比重を有していることがわかる。これより, 炭化初期段階で生成した程度の縮合芳香族分子の結晶形は, Brooks-Taylor のモデルから想像されるように整然と積層しているのではなく, ジグザグ状の構造をしているとみることができる。

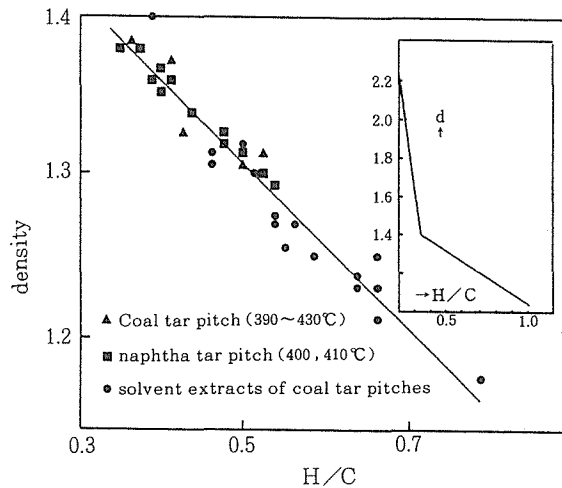


Fig. 2 The relation between density and H/C of various pitches; (▲) coal tar pitch (390~430°C); (■) naphtha tar pitch, (●) solvent extracts of coal tar pitches

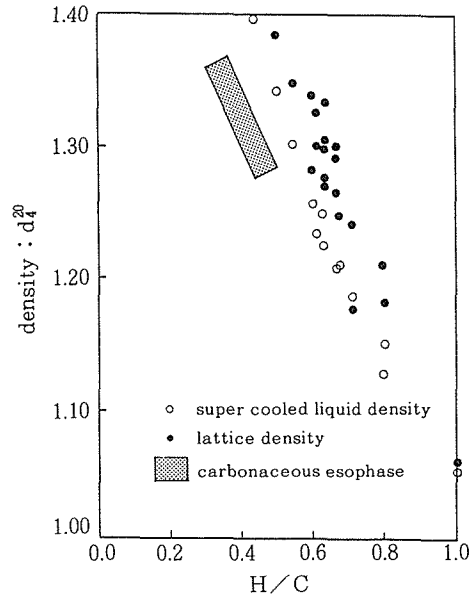


Fig. 3 The relation between lattice and liquid density and H/C for aromatic hydrocarbons; (○); super cooled liquid density, (●); lattice density, (▨); carbonaceous mesophase

1環から10環までの範囲の芳香族分子の単結晶はいずれも Fig. 4 に示すような、積層構造を有している。この構造は、黒鉛の六方晶系ではなく、Table 1 から判るようにほとんどが熱力学的により安定な斜方あるいは単斜晶系である。積層の面間隔は0.346nm 程度である。これは平面分子の充填をよりよくするために有利な構造であるとされている。しかし炭素（黒鉛）の面間隔0.335~0.344nm よりやや大きい値になっている。縮合多環芳香族分子が Fig. 5 に示される黒鉛結晶のような積層構造をとれば、格子比重はもっと増大してもよいはずである。

以上のことを総括すると、メソフェーズ中の縮合多環芳香族の平面分子は先にあげた Brooks-Taylor のモデルのように整然と並んだものではなく、かなり乱れていると考えられる。

コールタールピッチから得た炭素質メソフェーズ小球体を室温まで冷却し、その薄片の電子顕微鏡格子像から構成分子の配列をみた研究によれば⁷⁾、芳香環の5~10個分に相当するゆがんだディスクがカラム状の配向をとっている。この配列は Fig. 6 に示した平面状分子からなる液相の示す2つの相のうち、コラヌナ相(a)に近い。しかし炭素質メソフェーズのこの配向は、外力に対して敏感に変わり、また小球体の合体によってネマチック相に変わる。ネマチック相において、平行度は次式で定義される。

$$S = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2$$

ここで θ は分子の長軸と分子が理想的に向くべき方向とのなす角である。 $\langle \quad \rangle$ は平均値を意味している。完全に平行な配列をしている理想的なネマチック相では $S = 1$ 、等方性液体では $S = 0$ であるが、この値は温度に依存し、温度低下につれて値は大きくなる。現在までのデータでは

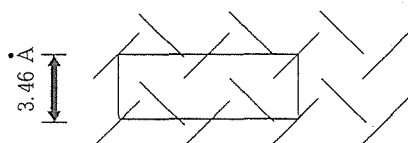


Fig. 4 Packing structure of aromatic molecule in crystal

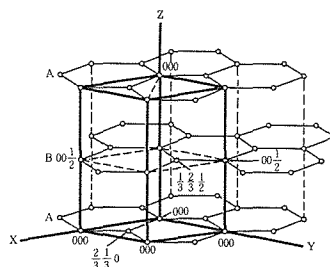
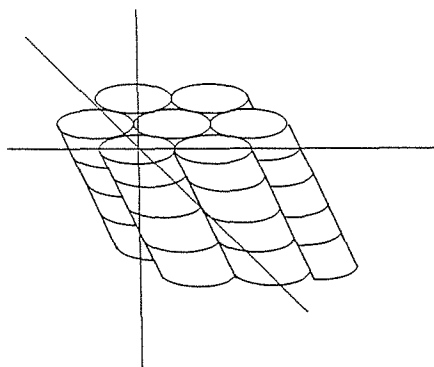


Fig. 5 Crystal structure of carbon hexagonal system; $c_0=0.6708$ nm, $a_0=0.246$ nm, $Z=4$



a) columnar structure



b) nematic structure

Fig. 6 Two structure types of liquid crystal from planar molecule; (a): columnar structure, (b): nematic structure

ネマチックと等方性液体の転移点で $S=0.3\sim 0.5$, 最大で 0.8 である⁹⁾。また、バナジウムポルフィリン (VTPP) を ESR プロブとする分子配向に関する研究手法があり、メソフェーズに VTPP をドーピングして VTPP 分子の配向を介してメソフェーズを構成するラメラの配向度を調べた結果、 $S=0.05\sim 0.10$ 程度である⁹⁾。このことから上記のような、炭素質メソフェーズについてのラメラの積層構造の推定は妥当なものであろう。

4. 結 論

炭化初期段階におけるメソフェーズ中の縮合多環芳香族分子の積層構造について、比重と元素組成 (H/C) から検討した結果、種々のピッチとその溶剤分別物では、熱処理の進行にともなってメソフェーズ含有量は増大し、比重もそれに伴い増加する。メソフェーズが Brooks-Taylor のモデルで示されるような整然とした積層構造を有するならば、その生成が認められる $H/C\leq 0.45$ の範囲で、比重の急激な増加が認められるはずであるが、実際にはそのような傾向はみられない。

次に、炭素質メソフェーズを構成していると考えられる、1~10環までの縮合多環芳香族分子の格子比重、並びに過冷却液体比重の計算結果より、メソフェーズは一種の過冷却液体に近いと考えられる。さらに、縮合多環芳香族分子の単結晶は黒鉛のような六方晶系ではなく、それより

も熱力学的に安定な斜方あるいは単斜晶系であり、それはジグザグ状の積層構造を有している。

以上のことより、炭素質メソフェーズ中の縮合多環芳香族の平面分子は Brooks-Taylor のモデルのように整然と並んだものではなく、かなり乱れていると推論される。

参 考 文 献

- 1) Oberlin, A. : Carbon, 22 (1984), 6, p. 517~520
- 2) Honda, H. : Carbon, 26 (1988), 2, p. 139~156
- 3) 大谷杉郎, 真田雄三 : 炭素化学の基礎 : (1980), p. 129, オーム社
- 4) Bunn, C, W. : 化学結晶学 : (1970), p. 54, 培風館
- 5) 大崎健次 : 有機結晶化学, 化学増刊25 : (1966), p. 39, 化学同人
- 6) Krevelen, V. : Coal, (1965), p. 317, Elsevier Publishing Company
- 7) Auguie, D. Oberlin, M. Oberlin, A and Hyvernats, P. : Carbon, 18 (1980), 5, p. 337~346
- 8) Saupe, A. : Angew. Chem. 80 (1968), 99
- 9) Yamada, Y. Ouchi, K. Sanada, Y and Sohma, J. : Fuel, 57 (1978), 2, p. 79~88