HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ESRを用いたエアーブロンピッチの特性評価
Author(s)	崔, 在薫; 熊谷, 治夫; 真田, 雄三
Citation	炭素, 1995(167), 108-115 https://doi.org/10.7209/tanso.1995.108
Issue Date	1995-05-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79395
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	journal article
File Information	Tanso 167 108-115.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

炭 素 *TANSO* **1995** [No.167] 108-115

論 文

ESRを用いたエアーブロンピッチの特性評価

崔 在薫, 熊谷治夫, 真田雄三

(平成6年10月31日受理)

Characterization of Air Blown Pitches with ESR

Jae Hoon Choi, Haruo Kumagai and Yuzo Sanada

Center for Advanced Research of Energy Technology,
Hokkaido University, N-13, W-8, Sapporo 060, Japan

Reactions of coal tar and petroleum pitches with air blowing process for carbon fiber precursors were investigated. Air and nitrogen blown pitches were divided into several fractions with solvent extraction. The fractions were characterized with electron spin resonance (ESR). Structural features of the pitches were well represented by the ESR parameters, such as spin concentration (Ns), shapes of spectra, and peak-to-peak linewidth (ΔHpp) which had good relationships with molecular weight, the size of condensed aromatic ring, and hydrogen contents. It is supposed that coal tar pitch was much sensitive to air blowing process rather than that of petroleum pitch. Development of polycondenced structure at the stage of mesophase transformation was restricted in the air blowing process.

KEYWORDS : *Air-blowing reaction, Coal tar pitch, Petroleum pitch, ESR (electron spin resonance)*

1. 序 論

汎用炭素繊維 (GPCF) 用のプリカーサーピッチの調製にはエアーブロイング反応が応用されている。これは通常の蒸留法に比べ軟化点が高いピッチが高収率で製造できるからである。さらに得られたエアーブロンピッチは光学的に等方性組織のみから成っている[1),2)]。炭化水素化合物の混合物であるピッチ類を熱処理すると脱水素, 脱アルキル化, 重合, 芳香族化等の極めて複雑な化学反応が同時に起きている。エアーブロイング反応は上記の反応に加え, 酸素の導入によりピッチの脱水素化反応が促進され高分子化が加速される特徴がある[3)]。著者らはエアーブロイング反応におけるピッチ中のトルエン不溶分 (TI) の生成速度が同一条件下での窒素ブロイング反応に比べ極めて速いことを報告した[4)]。

北海道大学エネルギー先端工学研究センター：〒060 札幌市北区北13条西8丁目

エアーブロイングにおけるピッチの高分子化反応機構および化学構造の変化に関する研究も行われてきた。Lewisらは ESR を用い種々の多環芳香族化合物の酸化機構を検討した結果, 反応中間体としての Aryloxy ラジカルが存在すること, この中間体が高分子化反応の進行に主な役割をすることを報告している[5)]。また, Zeng らは ^{13}C-NMR を用いた研究の結果より, 原料ピッチの化学構造によってエアーブロンピッチ中のラジカルの重合反応機構が相違することを明らかにしている[6)]。一般に, エアーブロイングによるピッチの化学構造変化の特徴として ^{1}H-NMR からα位水素量の減少が著しいこと[1),7)], IR からはカルボニル基のピーク (C=O) が新しく現れることなどが知られている[6),7)]。しかし, 元素分析によるエアーブロンピッチ中の酸素量の増加値はごくわずかであることから, 反応中に導入される酸素はピッチ構成分子の高分子化を促進させるがピッチ分子と結合しないといわれている[3)]。

一方, ESR スペクトルは高分子量で溶剤不溶の成分を含む

ピッチに関して有用な情報を与える。室温および高温ESRから求められるスピン濃度，スペクトルのピーク間幅(ΔHpp)および飽和現象などのパラメータを用い，直接にピッチ類をキャラクタリゼーションしようとする試みが多く行われている[8)-15)]。しかし，エアーブロンピッチに関する研究は極めて少ない[2)]。本研究ではピッチ中のTIを用いて熱処理に伴うピッチの高分子化程度の尺度として設定し，ピッチ中のTI含量が同程度になるように原料ピッチを空気または窒素ブロイングした。得られたピッチを溶剤分別した後，各々の溶剤分別物についてESRを測定し，エアーブロイングにおけるピッチ類の化学構造変化の特徴を検討した。

2. 実　験

2.1 原料ピッチ

用いた原料ピッチは 一次QI（キノリン不溶分）を取り除いたコールタールピッチ（KCTP）および石油ピッチ(PP)である。両ピッチの分析値を**Table 1**に示した。

2.2 ブロンピッチの調製

5gの原料ピッチをパイレックス製ガラスチューブに入れ，昇温速度80K/min，反応温度633Kの条件で空気または窒素流量500ml/minで吹き込み，エアーおよび窒素ブロンピッチをそれぞれ調製した。ブロンピッチ中のTI含量が約65wt%位になるように保持時間を調節した。反応器の概略および詳細実験手法は既報[16)]に準じた。

2.3 溶剤分別および平均分子量の測定

原料および生成ピッチは*n*-ヘキサン，トルエン，ピリジンを用いて溶媒分別し，ヘキサン不溶分ートルエン可溶分(HI-TS)，トルエン不溶分ーピリジン可溶分（TI-PS），ピリジン不溶分（PI）の各フラクションを求めた。溶剤分別法の詳細は既報[16)]に準じ，各溶剤分別物中のHI-TSとTI-PS成分はピリジンを溶媒としVPO法により平均分子量を求めた。

2.4 分析

各溶剤分別物の化学構造の特徴はFT-IR（Nicolet社製，5DX-S）を用い拡散反射法で評価した。ESR（Varian社製,E-109B）の測定は，試料を1.3～0.13mPaに減圧し室温で行った。測定条件は共鳴周波数9.3GHz，マイクロ波パワー0.2mW，掃引時間2minであり，スピン濃度（Ns/g），スペクトルのピーク間幅（ΔHpp）を求めた。スピン濃度を求めるにあたっては標準物質であるDPPH（1,1,-diphenyl-2-picrylhydrazyl）を用いた。Ns/g 値と平均分子量より1モル当たりのスピン量，モルスピン濃度（Ns/mol）を求めた。

3. 結　果

3.1 エアーおよび窒素ブロンピッチの調製特性

各反応後に得られたピッチの重量変化，すなわちピッチ

Table 1 Properties of raw pitches.

Items	C/H	Ns[a]	Solubilities (wt%)			
Sample	ratio	(10^{18} spins/g)	HS[b]	HI-TS[c]	TI-PS[d]	PI[e]
KCTP (K)[f]	1.78	3.10	28.1	52.4	17.5	
PP (P)[g]	1.44	2.10	29.6	52.5	14.9	3.0

a) spin concentration of whole pitch, b) n-hexane soluble,
c) n-hexane insoluble-toluene soluble, d) toluene insoluble-pyridine soluble,
e) pyridine insoluble, f) coal tar pitch, g) petroleum pitch

Table 2 Preparation conditions and TI contents of the air and nitrogen blown pitches.

Sample[a]	Gas	HTT[b] (K)	Soaking Time (min)	Yield (wt%)	Texture[c]	TI[d] (wt%)	PI[e] (wt%)	YTI[f] (wt%)
KA	Air	633	30	79.4	I	67.5	49.6	53.6
KN	N_2	633	540	45.2	A	66.5	41.2	30.1
PA	Air	633	60	72.8	I	65.2	46.2	47.5
PN	N_2	633	1800	50.6	A	60.2	36.6	30.5

a) KA : air blown KCTP, KN : nitrogen blown KCTP, PA : air blown PP, PN : nitrogen blown PP, b) heat treatment temperature, c) optical texture : 'I' denotes isotropic and 'A' indicates anisotropic mesophase spheres are contained. d) toluene insoluble on the basis of the blown pitch, e) pyridine insoluble on the basis of the blown pitch, f) yield of toluene insoluble on the basis of raw pitch

Table 3 Molecular weight distribution[a] of the fractionated pitches for raw and the blown pitches.

Sample [b] Fraction	KR	KA365	KN365	PR	PA365	
HI-TS (A) [c]	510	470	620	810	760	890
TI-PS (B) [d]	1940	1080	1380	4220	1960	
B/A ratio	3.8	2.3	2.3	5.2	2.5	2.4

a) measured by VPO with pyridine solution, b) KR : raw KCTP, KA : air blown KCTP, KN : nitrogen blown KCTP, PR : raw PP, PA : air blown PP, PN : nitrogen blown PP, c) n-hexane insoluble-toluene soluble, d) toluene insoluble-pyridine soluble

の収率とTI，PI含量を**Table 2**に示した。全体的にピッチ中のTI含量は約65~67wt％に揃えてある。PIに関してはエアーブロンピッチが窒素ブロンピッチよりも大きな値を有している。しかし，TI生成速度を表す保持時間には大きな差があり，熱反応の効果のみの窒素ブロイングに比べエアーブロイングの方がさらに短時間でTI含量が高くなることがわかる。また，原料ピッチからTIの調製収率（Y_{TI}）もエアーブロイングの方が窒素より20wt％位高い値を示している。エアーブロイング反応ではピッチ中の低分子成分の高分子化が促進され高い調製収率を示していると考えられる。

同一のTI含有量のピッチを調製するにあたってコールタールピッチが石油ピッチより保持時間が短かくてすむことは前者は後者に比べて高分子化反応が容易に進行する構造を有しているからといえよう。**Table 1** に示したように両ピッチ間の溶剤分別物の割合分布の差はほとんどないが，コールタールピッチは石油ピッチよりスピン濃度が高い。スピン濃度は芳香族環構造の発達の程度と関連していると考えられるので，ピッチの反応性の一指標として表示することができる。**Table 2**に示すようにエアーブロンピッチはすべて光学的等方性で，窒素ブロンピッチは3～5μmの大きさの異方性の球体が生成されているのが偏光顕微鏡観察で確認された。

3.2 溶剤分別したフラクションの平均分子量の変化

Table 3に各反応から得られたピッチの溶剤分別物の平均分子量の変化を示した。HI-TSとTI-PSの両フラクションの平均分子量については，コールタールピッチの分子量は石油ピッチより小さく，また同ピッチ種ではエアーブロンピッチの分子量の方が窒素ブロンのそれより常に小さい。特に，TI-PSフラクションは，エアーまたは窒素ブロンピッチともに，原料ピッチに比べ分子量が約半減している。原料ピッチ中のTI-PSはミセル構造を形成し見掛けの分子量が大きく求められる[17]。このミセル構造が熱処理中に破壊されることによって分子量が減少した可能性がある[14]。同時に，各熱処理反応に伴いピッチ中の低分子成分が重合して高分子成分に転換する動的変化，つまりHI-TS成分の重合生成物がTI-PSに，またTI-PSはPI成分になる逐次的な反応も起こっていることを考慮する必要がある。表中のB/A比から各ピッチのTI-PS成分は，HI-TS分子がほぼ2～3量体重合して新しく形成されることと推測される。

3.3 FT-IRによる構造分析

Fig.1は各ピッチの溶剤分別物の中で代表的にHI-TS成分の赤外線吸収スペクトルを示す。コールタールピッチは芳香族CHの伸縮振動によるピーク（3050cm^{-1}）の強度に比べ脂肪族CHの伸縮振動によるピーク（2920cm^{-1}）の強度が極めて低い（a)。また，芳香族CHの面外変角振動を表すピークの中で4個の隣接した水素によるピーク（752cm^{-1}）の強度が孤立した水素によるもの（876cm^{-1}）よりかなり大きい。石油ピッチの場合は脂肪族CHの伸縮振動ピークの強度がかなり大きく，芳香族CHの面外変角振動ピークの中で孤立した水素によるピークも相対的に大きくなっていることから芳香族環に脂肪族側鎖がより多く付いていることが推測できる（d)。

エアーブロイングによって両ピッチともにカルボニル基（C=O）の伸縮振動ピーク（1700cm^{-1}）が新しく表れている（b, e)。また，コールタールピッチ（b）は窒素ブロンピッチ（c）より脂肪族CHのピーク強度減少が顕著である。エアーブロンした石油ピッチ（e）も窒素ブロイングしたもの（f）より脂肪族CHのピーク強度がやや小さくなっているものの相当のアルキル側鎖が残存している。これはエアーブロイングによる両ピッチの脱アルキル化反応に違いがあるのではないかと考えられる。コールタールピッチ，石油ピッチの芳香族CHの面外変角振動のピーク強度差は特徴的であるが脱アルキル化に伴う芳香族環構造の変化が（a～c)，(d～f）でそれぞれ大きい変化が認められないことから重合反応機構を議論することは困難である。

3.4 ESRパラメータの変化

3.4.1 スピン濃度

Fig.2は各フラクションの平均分子量に対してESRスペクトルから求めたスピン濃度の変化を示したものである。**Fig.2**（a）に示したように各フラクションの1グラム当たりのスピン濃度Ns/g値は平均分子量の増加に伴い増加している。各ピッチのHI-TSフラクションが$Ns \fallingdotseq 10^{18}$のオーダ

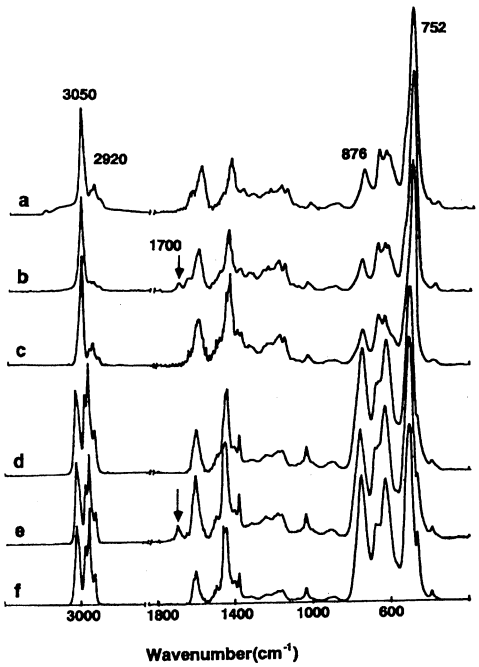

Fig.1 FT-IR spectra for the HI-TS fractions of the raw, air and nitrogen blown pitches prepared from coal tar and petroleum pitches;
a : KR, b : KA, c : KN, d : PR, e : PA, f : PN

ーであるがTI-PSフラクションではNs≒10^{19}とスピン濃度の1桁の上昇が見られる。

本実験では平均分子量の測定が可能なHI-TSおよびTI-PSフラクションに対しては，各フラクションのモル質量当たりのスピン濃度，モルスピン濃度（Ns/mol）を算出した。その結果を**Fig.2**（b）に示す。ここでは高分子量成分は低分子量の方よりモルスピン濃度が一層高くなっており*，全体的な変化傾向には**Fig.2**（a）と同じようにモルスピン濃度も平均分子量と高い相関性を持っている。分子量の増加に対するスピン濃度の変化をNs/gまたはNs/molで表した場合，コールタールピッチは同分子量の石油ピッチよりスピン濃度が大きい。一般にピッチ中のスピン濃度はピッチの分子量と分子構造に依存し，分子量が大きく多環芳香族構造が発達するほどスピンは共鳴安定し易くなるからその存在確率も高くなる[9),13)]。つまり，**Fig.1**のIRスペクトル結果から述べたようにコールタールピッチは石油ピッチより芳香族性が高い化学構造をもっているのでスピン濃度も高い状態で比較的安定に存在することができるのであろう。

［注］*：一般に石炭，有機溶剤に対して不溶成分の占める割合が高いピッチでは分子量の測定は不可能なので，試料中のスピン濃度（Ns）を1g当たりのスピン濃度（Ns/g）で表さざるを得ない。この場合，高分子量成分について，Ns/gによる表示では低分子量成分に比べ見掛けの値は小さくなることもあり得る。

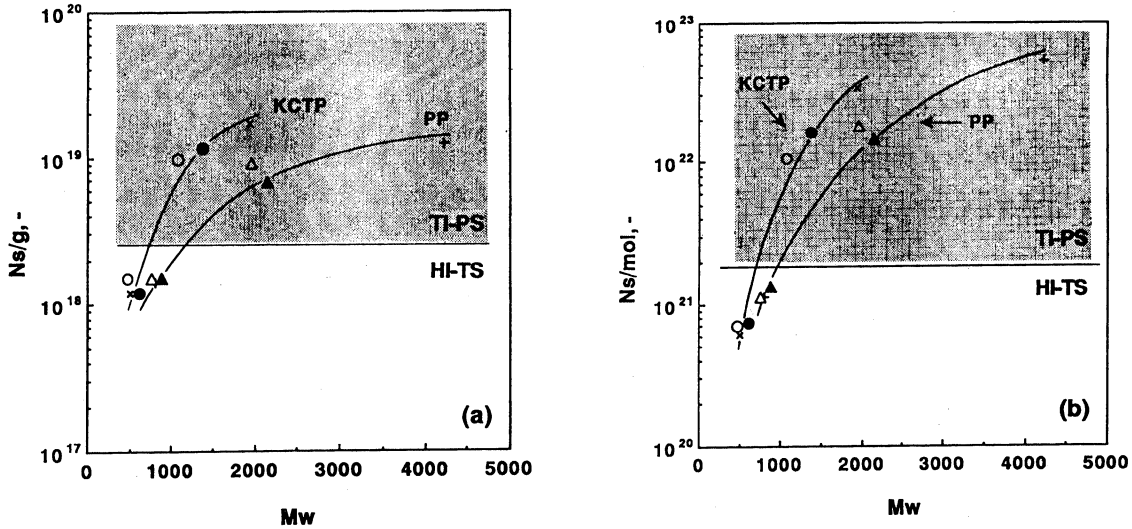

Fig.2 Relationships between average molecular weight (Mw) and spin concentration (Ns/g : a), and mol spin concentration (Ns/mol : b) for the fractionated pitches;
KR : ×, KA : ○, KN : ●, PR : +, PA : △, PN : ▲

Fig.3 はブロンピッチのNs/gとC/H比との関係を示したものである。一般にC/H比の高いKCTPでも，C/H比の低いPPについてもPIフラクションのNsは2×10^{19}以上，HI-TSは3×10^{18}以下であり，TI-PSはその中間にプロットされている。Nsは溶剤分別特性と深く関わりあっていると言えよう。

3.4.2　スペクトルのピーク間幅（ΔHpp）

ESRの測定は十分な減圧状態で，スピン濃度が最も低いHI-TSフラクションについてもスペクトルが飽和の危険性のないマイクロ波の出力条件で行ったので，吸着酸素または飽和によるスペクトルの広幅化の影響はないと思われる。ΔHppは測定対象のスピンとその周辺の環境との相互作用を表す因子であり，ΔHpp値の変化からスピンの周りの化学種と構造に関する情報が得られる。一般にΔHppの値より，スピンの緩和機構の影響が論ぜられる[18),19)]。ピッチ類の場合は，(1) スピンと周りの芳香族水素および脂肪族水素との相互作用，(2) スピン同士の相互作用，(3) スピンまたはスピンを持つ分子の運動性などがΔHpp変化に寄与する主な因子として挙げられる[2),8)]。

Fig.4 (a) にはΔHppを分子量に対してプロットした。HI-TSの分子量は1000以下，TI-PSのそれは1000以上とみられるがΔHppとMwとの間には後述のようにC/H比のような明確な相関はみられなかった。**Fig.4** (b) は各フラクションのC/H原子比に対するESRスペクトルのピーク間幅（ΔHpp）の変化を表したものである。分子量が小さいHI-TSフラクションが最も大きいΔHppを与えている。溶剤分別した各フラクションのΔHpp値とC/H比との関係は，コールタールピッチと石油ピッチ，各々の原料ピッチ毎に

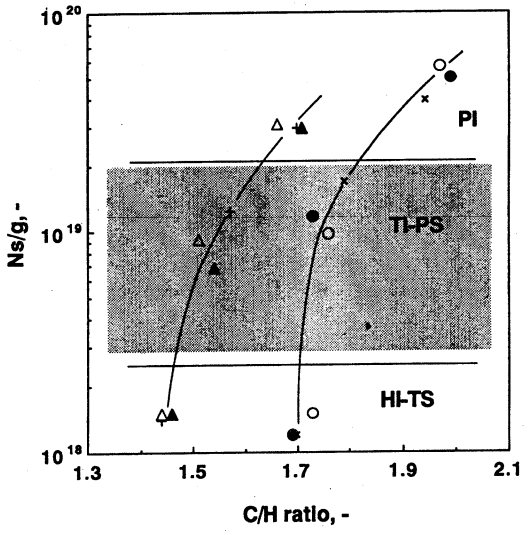

Fig.3 Relationships between C/H atmic ratio an spin concentration (Ns/g) for the fractionated pitches;
KR : ×, KA : ○, KN : ●, PR : +, PA : △, PN : ▲

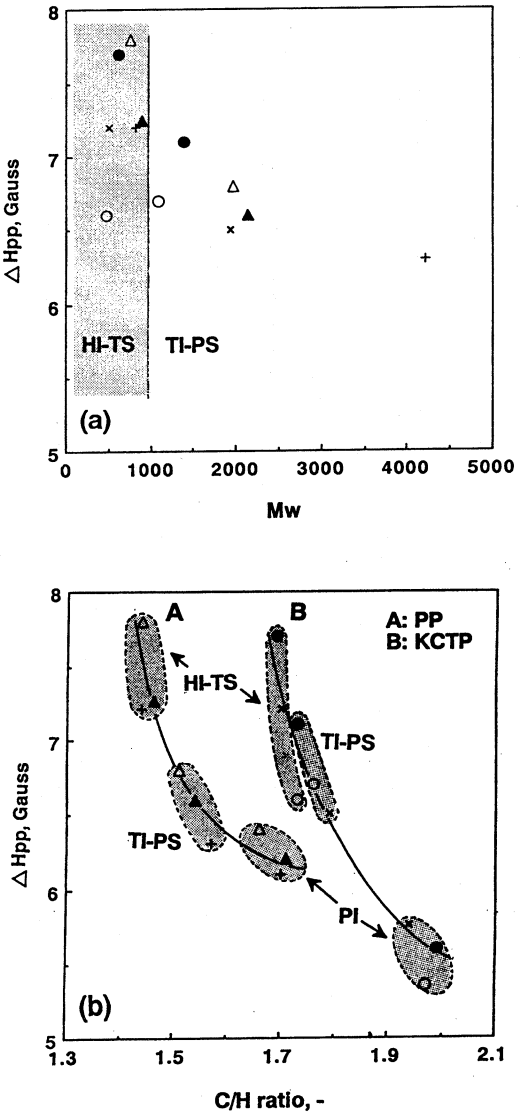

Fig.4 Relationships between peak-to-peak linewidth (ΔHpp) and average molecular weight (Mw : a), and C/H atomic ratio (b) for the solvent-fractionated coal tar (KCTP) and petroleum (PP) pitches;
KR : ×, KA : ○, KN : ●, PR : +, PA : △, PN : ▲

各々一本の特性曲線で整理できる。HI-TS, TI-PS, PIとC/H比が増加し高分子化，重合が進行するにつれてΔHppは単調に小さくなっていくことが図から明らかである。各ピッチのC/H比の増加，すなわち水素の割合の減少に伴うΔHpp値の減少は，スピンと水素との相互作用（hyperfine interaction）がΔHppの変化に強い影響を及ぼしていることを示唆している。コールタールピッチは石油ピッチより高いC/H比を表しているにもかかわらず石油ピッチのΔHpp値の減少曲線の延長上に乗っていない。この理由はピッチの構造が明確でないので深い考察はできない。

また，石油ピッチの各々のフラクションについてのΔHpp値はエアーブロンピッチが窒素ブロンピッチに比べやや増大している。エアーブロンコールタールピッチは窒素ブロンピッチに比べΔHpp値が若干小さくなっており，両者は対照的である。このことはエアーブロンピッチの化学結合の特徴に差があることを示唆している。スピンが水素との相互作用が少ない状態で存在している可能性，スピン同士の相互作用，高分子化による分子の運動性の低下などの影響を併せて考慮する必要があろう。

Fig.5にスピン濃度（Ns/g）の変化に対するΔHppの変化を示した。一般にスピン同士の相互作用はお互いの距離の3乗に逆比例しており，スピン同士の距離が少しでも短かくなればスピン間の相互作用はより強くなりスピン－スピン緩和時間（T_2）の減少すなわちΔHppは大きくなる[18]。他方スピン濃度の増大につれてスピン同士の交換が起こりΔHppを小さくする効果もあろう。**Table. 3**で示したようにエアーおよび窒素ブロンピッチのHI-TSからTI-PSフラクションでの分子量増加率が2～3倍にすぎないのに比べそのスピン濃度（Ns/g）の増加率は1桁の上昇を伴う。モルスピン濃度（Ns/mol）でみると増加率は更に高くなる。つまり，スピン濃度が大きくなればスピン同士の相互作用も強くなり，特に，スピン濃度が大きく水素割合が少ないコールタールピッチ試料ではスピン間の相互作用の影響も無視できないかも知れない。いずれにしても**Fig.5**に示したように，コールタールピッチと石油ピッチともにスピン濃度が高くなるにつれΔHppは狭くなっているので，スピン同士の交換による効果がより優先すると言えよう。ΔHpp値の増大させる因子も考慮した詳細な議論は今後の課題である。既述したように，コールタールピッチはエアーブロンピッチの方が，石油ピッチには窒素ブロンピッチのΔHpp値が大きくなっている。このことからエアーブロイングに対する両ピッチの高分子化の反応機構に何らかの相違はあると推測される。

原料ピッチのブロイングによって脱水素および脱アルキル化，さらに多環芳香族環構造も発達させピッチは次第に高分子化していく特徴がある。この過程はとりもなおさずC/H値の増大を伴う。多環芳香族環構造が発達しその中のスピンの非局在化がより顕著になってくると考えられる。

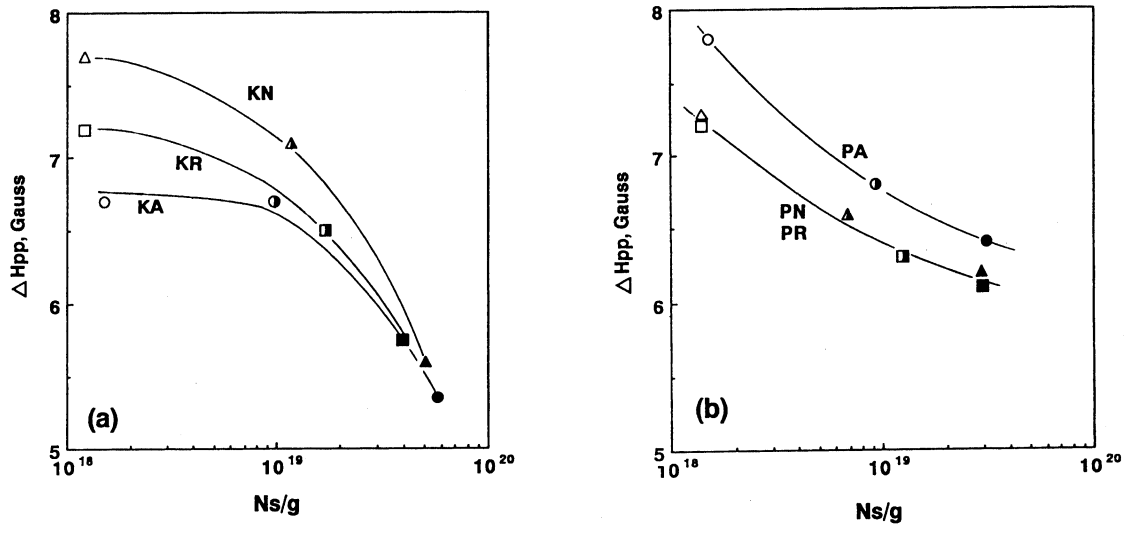

Fig.5 Relationships between spin concentration (Ns/g) and peak-to-peak linewidth (ΔHpp) for the coal tar (a) and petroleum (b) pitches;
KR, PR : □, KA, PA : ○, KN, PN : △
HI-TS : open, TI-PS : half-closed, PI : closed points

すなわちスピンはより動き回り易くなる可能性が高くなる。この場合はスピンと格子間のエネルギー交換作用による exchange narrowing 効果によるΔH_{pp}値の減少も考慮していく必要があろう[18),19)]。換言すれば，ピッチの高分子化に伴いスピン濃度が急増するにもかかわらずΔH_{pp}値が小さくなるのは，ピッチ中に水素含有割合の減少によるスピンと水素との相互作用の減少と，ピッチの芳香族環構造の発達によるスピンと格子間の交換作用の増加の影響がスピン同士の相互作用よりもっと大きいためと考えられる。

3.4.3　スペクトルの形

一般に，ΔH_{pp}はスピンとその周囲との相互作用の強さおよび緩和時間に依存するが，スペクトルの形は相互作用のタイプによって決まる。緩和がスピン－格子相互作用によって規制され，さらに均一系ではローレンツ型のスペクトルを表す。不均一なスピン系ではすべてのスピンが同時に共鳴を起こすのではなく，スピン－スピン相互作用がスピン－格子緩和に比べ十分ゆっくりしているなら，スペクトルはガウス型になる[19),20)]。

Fig.6はローレンツとガウス微分形を同定する規格化作図法[18),20)]により，各フラクションのスペクトル形の変化を示したものである。コールタールピッチと石油ピッチともに，各フラクションのスペクトルの形は理想のガウス型とローレンツ型の中間に位置しているが，HI-TSよりTI-PSが，TI-PSよりはPIフラクションの方がローレンツ型に近づいて行く特徴を表している。この現象は，ピッチの多環芳香族環が発達する程，スピンの非局在化およびスピンと格子間の相互作用が大きくなる現象として解釈される。

コールタールピッチの方は石油ピッチよりスペクトルの形の変化が大きく，同じフラクションにおいてはエアーブロンの方が窒素ブロンの方よりガウス型に近づいている。エアーブロンしたピッチでは比較的不均一なスピン分布または多環芳香族環の発達度が小さいことと推測される。つまり，コールタールピッチの場合，エアーブロンピッチ中のスピンの存在できる領域が小さく，スピン同士の相互作用が弱くなり，窒素ブロンピッチよりΔH_{pp}が狭くなる。

石油ピッチはより小さい多環芳香族環に多くのアルキル側鎖が付いている構造的特徴から各フラクション間，またはエアーと窒素ブロンピッチ間のスペクトル形の変化がコールタールピッチのように著しくない。両ピッチのPIフラクションはスペクトルの形の差が認められない。さらに，石油ピッチのエアーブロイング反応では側鎖のアルキル基が攻撃されやすく[6)]，前述したIRスペクトルの結果からもエアーブロン石油ピッチにはかなりの脂肪族CH基が存在していることを考慮すれば，石油ピッチは芳香族環構造の大きさに著しい変化を伴わずにスピン濃度が増加する特徴を持っていると考えられる。

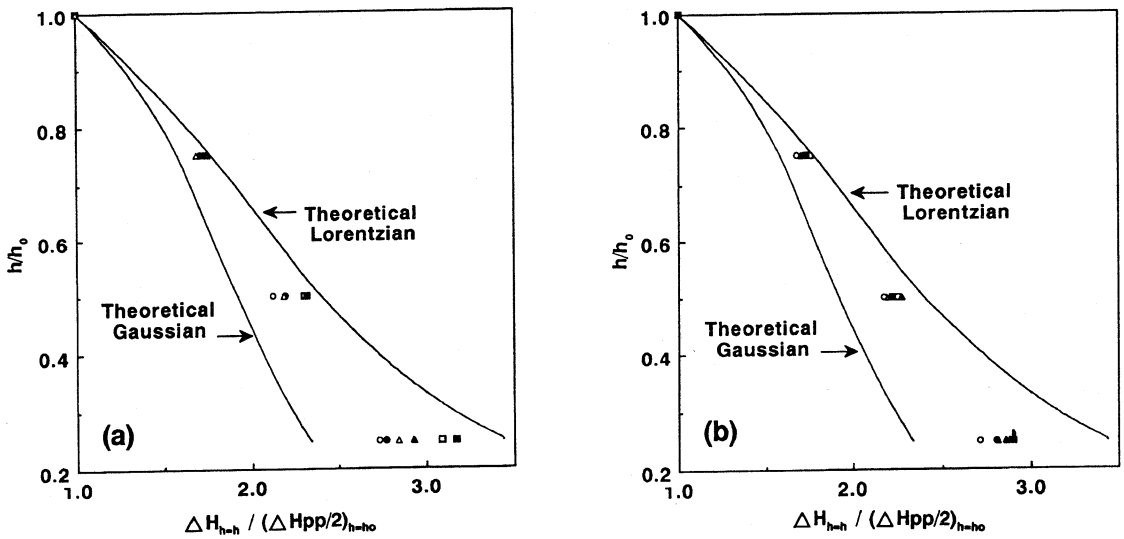

Fig.6　Shape-characterization of the 1st-derivative ESR spectra for the solvent-fractionated coal tar (a) and petroleum (b) pitches; HI-TS (○, ●), TI-PS (△, ▲), PI (□, ■), KA, PA : open points, KN, PN : closed points, h_0 : maximum peak height, h : height in ordinate of arbitrary point on the spectrum, ΔH : width in abscissa of arbitary point on the spectrum.

4. 結　論

コールタールピッチおよび石油ピッチからピッチ類のエアーブロンピッチおよび窒素ブロンピッチを調製し，それらの溶剤分別物の化学構造の特徴をESRを用い比較評価した結果，次のことが明らかになった。

1) コールタールピッチの場合，スピンの安定な存在に必要な多環芳香族構造が原料ピッチから発達しているのでエアーまたは窒素ブロンピッチ間のスピン濃度の変化は認められなかった。両ピッチ間の平均分子量の変化，ΔHpp値とスペクトルの形の変化挙動からエアーブロンコールタールピッチの方が窒素ブロンピッチの方より環の小さい状態で高分子化されていた。

2) 石油ピッチの場合，コールタールピッチより小さい多環芳香族環に多くのアルキル側鎖が付いている構造的特徴から，ブロイング過程で芳香族環の大きさには著しい変化を伴わず高分子化していると予測される。

ESRパラメターとしてスピン濃度，ピーク間幅，スペクトル形の変化を用い，ピッチ類の化学構造を評価するのは有効である。さらに，ESRスペクトルの飽和，高温でスピンの *in-situ* 分析などを加えればもっとピッチ類の特徴に関する多くの情報が得られると思われる。

文　献

1) T. Maeda, S. M. Zeng, K. Tokumitsu, J. Mondori and I. Mochida, *Carbon* **31** (1993) 407-412.

2) 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.

3) J. B. Barr and I. C. Lewis, *Carbon* **16** (1978) 439-444.

4) J. H. Choi, H. Kumagai, T. Chiba and Y. Sanada, *Carbon*, in press.

5) I. C. Lewis and L. S. Singer, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 354-359.

6) S. M. Zeng, T. Maeda, K. Tokumitsu, J. Mondori and I. Mochida, *Carbon* **31** (1993) 413-419.

7) 崔　在薫，熊谷治夫，横山　晋，真田雄三，第19回炭素材料学会年会，京都，1992.12.2-4, 1B01.

8) L.S. Singer and I.C.Lewis, *Carbon* **16** (1978) 417-423.

9) L. R. Rudnick and D. R. Tueting, *Fuel Sci. & Tech. Int'l* **7** (1989) 57-68.

10) S. B. Tilden, The 17th Biennial Conf. on Carbon, Kentucky, 1985.6.16-21, 422-423.

11) K. Azami, T. Yokono, Y. Sanada and S. Uemura, *Carbon* **27** (1989) 177-183.

12) T. Yokono, T. Obara, Y. Sanada, S. Shimomura, and T. Imamura, *Carbon* **24** (1986) 29-32.

13) 金子友彦，横野哲朗，真田雄三，炭素 **1991** [No. 149] 225-230.

14) T. Kaneko, L. E. Henao, T. Yokono, T. Ehara and Y. Sanada, *J. Mat. Sci. Letters* **9** (1990) 351-352.

15) O. Ito, T. Kakuta and M. Iino, *Carbon* **27** (1989) 869-875.

16) J. H. Choi, H. Kumagai, M. Satou, S. Yokoyama and Y. Sanada, The 21st Biennial Conf. on Carbon, Buffalo, 1993.6.13-18, 282-283.

17) 持田　勲，炭素材の化学と工学，(1990) p.78-79, 朝倉書店.

18) 磯部太郎ら訳，アルガー電子スピン共鳴ー実験技術とその応用ー（現代科学），(1973) p.44-51, 吉岡書店.

19) 相馬純吉，実験化学講座続13 -電子スピン共鳴吸収（日本化学会編），(1967) p.100-107, 丸善.

20) 木下　実，実験化学講座続13 -電子スピン共鳴吸収（日本化学会編），(1967) p.240-242, 丸善.