

氏 名	寺 西 春 夫 てら にし はる お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 541 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	合成高分子物質の熱処理による難黒鉛化性炭素とその工業的 応用の研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 武 上 善 信 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 岡 本 邦 男

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は合成高分子物質を熱処理して得られる難黒鉛化性炭素材料に関する研究の一環として、アセトン・フルフラール樹脂を原料とするガラス状均質炭素とポリアクリロニトリル繊維を原料とする炭素繊維とについて原料の熱分解・炭化・黒鉛化における化学構造ならびに物性の変化を究明するとともに、これら炭素材料の工業的応用について研究したところを述べたものであって、2編12章からなっている。

第I編はアセトン・フルフラール樹脂を出発原料とする均質炭素材料に関する研究の結果をまとめたものである。

第1章は本編の研究の目的を述べたものである。

第2章ではアセトン・フルフラール樹脂の生成過程を扱い、生成樹脂の収率・性状とともに原料モル比1:1のとき最良であることを示し、酸触媒縮合物 (AFH と略記) は不溶、不融、熱硬化性であってフラン環、フラン環の酸による開裂物、アセトンの縮合物などからなる三次元構造であり、アルカリ触媒による縮合物 (AFN と略記) は可融性、熱軟化型、線状構造であることを明らかにしている。

第3章は樹脂の熱分解過程を検討したものである。AFN では樹脂の熔融による吸熱とこれに続く炭化による発熱とが明瞭に区別されるが、AFH では全般に発熱であって、AFH の方が耐熱性が大きいことを認め、赤外線吸収スペクトルの結果などを総合して 400~500°C でフラン環が開いて6員環の縮合多環芳香族構造となることを示し、この温度域以下の主な反応は AFH では脱水、脱カルボニル、脱カルボキシル、AFN では脱水反応であることを論じている。

第4章はアセトン・フルフラール樹脂の炭化および黒鉛化過程についての研究結果を述べたものである。真比重、X線回折の結果などから黒鉛化度を求め、アセトン・フルフラール樹脂炭化物 (AF 炭と略記) が典型的な難黒鉛化性炭素であることを示し、炭化初期段階で不融性の AFH (または AFN) は難黒鉛化性炭素を生じ、この段階で示差熱分析曲線に発熱が見られる場合は難黒鉛化性、熔融による吸熱が見られる場合は易黒鉛化性炭素を生成することを示し、偏光顕微鏡観察においてもこの段階で易黒鉛化性炭素

の場合は球晶が現われるが難黒鉛化性炭素の場合はこのようなことがないと述べている。さらに O, S, N を含む複素環化合物の固相熱分解では難黒鉛化性炭素を生じ、これらの元素の脱離のときに橋かけが起り難黒鉛化性になると推論している。

第5章は AF 炭の 3000°C に至るまでの加熱処理における機械的諸性質ならびに結晶構造の変化を測定して AF 炭の特長を明らかにしようとしたものである。また、難黒鉛化性炭素では、1800°C 以上で熱処理温度が高くなると熱膨張係数が増大するが、易黒鉛化性炭素では逆であり、孔隙、クラックなどが熱膨張を吸収緩和すると推論し、窒素および二酸化炭素を用いての内部表面積測定においても難黒鉛化性炭素と易黒鉛化性炭素の間に著しい差異のあることを明らかにしている。さらに臭素は AF 炭の微細孔隙に吸着されるだけでなく、炭素の層間にも侵入するものと考えられることを示している。

第6章では AF 炭が機械的強度が大きく、微細閉気孔を有し、炭化における収率が大きいことを利用して、黒鉛素材の微細孔を AF 炭で充填することによる耐高熱性不透過性炭素の製造について検討している。試作したパイプは抗折力、抗圧力において素材の約2倍の値を示し、300°C 熱処理物は十分な耐蝕性を有することを明らかにしている。さらにアルミニウム溶融用炭素ルツボにも応用して良い結果を得ている。

第II編はポリアクリロニトリル繊維を出発原料とする炭素繊維に関する基礎的ならびに応用的研究の結果をまとめたものである。

第1章は本編の研究の目的を述べたものである。

第2章はポリアクリロニトリル (PAN と略記) 繊維の熱分解過程について検討したところを述べている。示差熱分析における発熱の状況からは空気中の方が窒素中よりも PAN 繊維の熱分解が緩慢に進行し、赤外線吸収スペクトルからは $\text{—C}\equiv\text{N}$ の消失と共に耐炎性が与えられ、 $\text{—C}\equiv\text{N}$ の脱離、環化によって縮合ピリジン環構造が形成されて耐炎性となるものであると推論し、X線回折でも比較的低温での処理により PAN 繊維の繊維構造が失われ炭素構造が現われることを明らかにしている。

第3章では延伸荷重の存在で PAN 繊維を炭化・黒鉛化したときの生成物の引張強度および弾性率が荷重と共に増大する傾向にあることを示し、2000°C 以上の熱処理によって強度が増大することは通常の炭素材料と著しく異なる点であることを指摘し、これらの機械的性質と PAN 炭素繊維の結晶子の大きさ (a 軸) および繊維軸方向の配向度との間の関係を論じて半定量的な関係式を導いている。熱処理のときの真比重の変化も引張強度と同様の傾向を示し、さらに真比重が AF 炭よりも高いことなどを合せて PAN 炭素繊維では延伸によって組織が緻密になり、強度の向上がもたらされたと結論している。

第4章は PAN 炭素繊維の製造に関する工業化試験の結果を述べたものである。PAN 繊維が急激な分解と発熱を起すと炭素繊維の強度が低下するので、まず熱分解特性の良いポリマー組成の繊維を求め、ついで空気中での加熱分解による耐炎化処理の最適条件を追求し、炉詰量の増大、炭化時間の短縮、所要電力量の低減などを目標に工業化のための基礎を確立した。また、熱分解による発熱を容易に放散できる形の織布についても検討している。

第5章は PAN 炭素繊維を強化材とし合成樹脂をマトリクスとする複合材料について検討したものである。炭素繊維の表面を活性化して樹脂との接着を向上させるため、炭素繊維の硝酸処理について検討し、

カルボキシル基が導入されることを認め、最適処理条件を求め、活性化した炭素繊維とエポキシ樹脂との間の接着はきわめて強いことを明らかにし、優れた機械強度を持つ複合材料の製作が可能であることを示している。さらに、炭素繊維を強化材としアセトン・フルフラール樹脂またはエポキシ樹脂をマトリクスとする複合材料を炭化させて炭素をマトリクスとする複合材料を作ったが、炭化により繊維とマトリクス間の化学結合が失われ、強度が急激に低下することを認めている。

第6章は炭素繊維の工業的利用について論じると共に、とくに複合材料の中でテフロンをマトリクスとするものについて試験したところを述べたものである。テフロンは炭素繊維を混入することにより熱膨張率が小さく、熱変型温度が高くなり、耐摩耗性も改良され、パッキング材やシール材として優れていることを示している。

論文審査の結果の要旨

この論文は在来の炭素材料の特長を備えると共に機械的性質にも優れた新しい炭素材料に関する研究として、アセトン・フルフラール樹脂の炭化による均質等方性炭素材料とポリアクリロニトリル繊維の炭化による高配向性繊維状炭素材料とにつき詳細な検討を行なって、新材料の開発に多くの知見を加えているものである。これらの炭素材料の性質は出発原料、熱処理の経過の影響を受け易く、著者は原料より製品に至る一貫した研究によって新材料の製造法を確立すると共に新しい応用面を拓いている。

第I編でははじめにアセトン・フルフラール樹脂の合成条件を検討し、樹脂の化学構造を調べ、樹脂の熱分解挙動を熱天秤、示差熱分析、赤外線吸収スペクトルなどにより追求して熱分解反応の性格を明らかにし、ついで炭化・黒鉛化の過程を詳細に検討して、ここに得られる炭素は難黒鉛化性であることを示すと共に、難黒鉛化性炭素および易黒鉛化性炭素を生じる場合の炭化状況の相異を明らかにし、これら両炭素における機械的性質、熱的性質、内部表面積、臭素との反応性の相異を示し、その原因を論じている。最後にアセトン・フルフラール樹脂を黒鉛パイプ、黒鉛ルツボなどに含浸させ、ついで熱処理を行なって得た耐熱不透過性黒鉛製品が良好な性質を持つことを明らかにしている。

第II編の炭素繊維に関する研究においては、まず原料に用いたポリアクリロニトリル繊維の熱分解過程を示差熱分析と赤外線吸収スペクトルの変化とによって詳しく調べ、熱分解のときの発熱を制御するための予備処理条件を決定し、ついで耐炭化・炭化・黒鉛化処理物の比重、引張強度、弾性率などの変化を求め、とくに熱処理過程での延伸処理の影響を詳細に検討して優れた性質の炭素繊維を製造すると共に、生成繊維の構造と性質の関係に新知見を加えている。炭素繊維製造の工業化試験については月産1トンの中規模試験により黒鉛化に至るまでの熱処理技術を確立している。応用面では合成樹脂との複合材料に重点を置いて研究し、炭素繊維とエポキシ樹脂との複合材料は軽量高強度であり、テフロンとの複合材料は耐熱性、耐摩耗性、耐蝕性に優れていることを明らかにしている。

これを要するに本論文は高分子物質を原料とする難黒鉛化性炭素について基礎研究から工業的応用研究に至る一貫した研究を行なって、新しい炭素材料の製造方法を確立すると共に、その特長を明らかにし、新しい用途を見出しているものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。