石油アスファルトを原料とする炭素繊維

(昭和40年11月4日受理)

大谷 杉郎・山田 和夫*

石油アスファルトを原料として炭素繊維を作ることを試み、つぎの方法によって目的を達し得ることがわかった。

まず原料のブローンアスファルトを窒素気流中で乾留 (380°C, 60分) し、その残留物を 10^{-8} mmHg の減圧下で、300°C から 360°C までの温度で熱処理するとともに低沸点成分を除く。得られた残留物を用いて、260°C から 340°C までの範囲の適当な温度で熔融紡糸を行なってアスファルト繊維を作る。つぎに 60°C のオゾンを含む空気中で2時間、ひきつづき空気中で 260°C まで加熱することによって、その後の炭化処理過程での繊維の熔融や融着を防止する。この処理の終わった繊維を窒素気相中で炭化し、1000°C 焼成物で、強度 3,000~13,000 kg/cm²、比抵抗 $1.13 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を示す直径 8~25 μ の炭素繊維が得られた。

この炭素繊維は、さきに報告したポリ塩化ビニル 400°C 焼成物を原料とする炭素繊維と同様に、X線的には極めて非晶質な状態を示した。

1 緒 言

ポリ塩化ビニル (PVC) の炭化現象を研究してしているうちに、窒素気相中で 400°C に焼成して得られるピッチ状物質が、250~300°C の温度範囲で、大変により曳糸性を示すことに気付いた。またこれら PVC の 400°C 焼成物の粉末は、室温から酸化気相のなかで徐々に加熱温度を上げてゆくと、熔融することなく固体のまま炭化する。これらの事実を基礎として、新しい炭素繊維の製法を確立し、得られた炭素繊維を MP 炭素繊維と呼ぶことにした¹⁾。MP 炭素繊維は、これまでのレーヨン²⁾ やアクリロニトリル繊維³⁾ を原料とする炭素繊維と比較すると、構造的にはより非晶質で⁴⁾、比電導度は小さく、またより大きな機械強度を示した。

著者らはこれまで PVC の 400°C 焼成物の炭化を石油アスファルトの炭化の模型と考えてきた。したがって、工業的にはかに有利な経済性をもつ石油アスファルトを原料としても同じ結果が得られるものと考え、その確認のため今回の研究を行なうことにした。

前報に述べた方法を石油アスファルトに適用する場合の最初の問題は、原料アスファルトが、いかなる処理によって PVC 400°C 焼成物と同じ性質をもつ物質、すなわち、良好な曳糸性を示すと同時に、繊維状のまま簡単に不融化する性質をも示す物質に変質し得るかである。つぎの問題は、得られた炭素繊維の性質と、PVC 焼成物からのそれとの異同である。

得られた結果は、石油アスファルトからも容易に目的とするピッチ状物質を得ることができ、炭素繊維の性質も前報で報告したものとよく類似するものであることを示した。

この結果は、まだいくつかの問題が残されているにしても、きわめて経済性の高い炭素繊維をつくり得る可能性を示すに足るのであると考えている。

2 実 験

2.1 原 料

昭和石油、大協石油、日本石油各社のブローンアスファルトを使用した結果は、いずれもほとんど同一の結果を得た。本報告においては、最も系統的に検討した昭和石油株式会社製の富士ブローンアスファルト 10~20 を原料にした場合を報告する。原料アスファルトの化学組成、平均分子量などを表1に示した。

表1 原料として用いた富士ブローンアスファルト 10~20 の組成

化 学 組 成 (%)					原 子 比 H/C	平 均 分 子 量
C	H	S	N	C/C+H		
85.5	9.69	0.91	2.84	89.8	1.36	790

2.2 製 法

この研究に用いた製法も基本的には前報¹⁾と同一であり、装置その他の詳細は再度記載しない。要点だけを述べると、2.3 項で述べる種々の処理を施した原料アスファルトを、それぞれの試料によって異なる 210~370°C 間の適当な温度に加熱熔融し、直径 0.8 mm または 0.5 mm の紡糸口から 100 mmHg 以下の窒素ガス圧で大気中に押し出し、紡糸口の直下約 50 cm の距離に設置したモーター直結のポビンに巻取る。巻取り可能な最大速度は、原料の処理法、紡糸温度、紡糸圧などによって異なってくる。これらの因子のうち、最も大きいものは、原料の処理法の違いによる試料の種類で、最適の紡糸温度や圧は各試料によりその都度選定した。後述する各試料の曳糸性の大小を表現する基準としてこの紡糸可能な最大速度を用いた。ここで得られたアスファルト繊維は強度も弱く、当然各種の溶剤に可溶であり、加熱により熔融してもとの繊維状を保てない。そこで 60°C で2時間 10.4 g/m³ のオゾンを含む空気を流しながら酸化処理を行い、ついでオゾンを含まない空気中で 260°C まで 1°C/min の昇温速度で加熱し、そのまま1時間保った。その結果は試料の種類によって異なるけれども、この酸化処理の終わったところで、熔融、融着、変形などの現象がなければ、繊維は溶剤に不溶となり、より以上の温度で処理しても熔融することなく繊維状のまま炭化することができた。

炭化は窒素気相中で行ない、1000°C (昇温速度 5°C/min) で20分間加熱し放冷した。炭化過程での収率は約 65% である。

*1 Sugio OTANI, Kazuo YAMADA 群馬大学工学部：桐生市天神町。

1) S. Otani, *Carbon*, 3, 31 (1965).

2) Anon, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 147 C (1959); *Chem. Eng.*, May. 2, p. 117 (1960).

3) 進藤, 窯協誌, 69, C195 (1961).

4) S. Otani, *Carbon*, 3, 213 (1965)

2・3 原料アスファルトの処理法と得られたビッチ状試料の性質

原料のブローンアスファルトは、120°Cの紡糸温度で紡糸可能であるが、前述した酸化処理方法では得られるアスファルト繊維の加熱による再溶解を防ぐことは全く出来なかった。このためまず低沸点成分を除くことが必要と考え、500 ml の硝子レトリートで窒素ガスを 1.5~2.0 l/min の速度でパブルさせながら、360, 370, 380, 390, 400°C の各温度で、30 分から 120 分間にわたり乾留しそれぞれの乾留残の性質を検討した。380°C までの処理物は、最高 100 m/min 程度の速度で紡糸可能であったが、いずれの試料も前記方法による炭化過程での溶解の防止はできなかった。処理温度が 390°C 以上になると曳糸性は著しく悪くなり、紡糸は全く不可能であったし、炭化過程での溶解の防止もできなかった。ただ 380°C 以下で、乾留温度が高く、時間の長いものは軟化点の上昇することが認められたので、380°C、60 分の乾留残を原料として、さらに減圧加熱処理を行なった。使用した装置は、普通の微量減圧蒸留装置に測温用の熱電対を挿入できるようにしたもので、1 回の処理量は約 15 g である。その概要を図 1 に示した。10⁻³ mmHg の減圧下で、100°C から 50°C 間隔の各温度で 30 分ずつ保ち、その際の留分の重量を測定した結果は図 2 のとおりであった。400°C 処理物の粉末は、単に空気中の加熱だけで簡単に不融化

図 1 減圧加熱処理に用いた容器

図 2 減圧加熱過程における留分の温度分布
実線は各温度範囲での留分、破線はその温度までの留分の合計

表 2 減圧加熱処理条件と得られる試料の性質との関係

No.	減圧加熱条件		化学組成(%)			原子比 H/C	平均分子 量 ^{b)}	収率 ^{c)} (%)	曳糸性 ^{d)}	不融化 適性 ^{e)}
	温度(°C)	時間(min)	H	C	C/C+H					
1	—a)	—	8.25	85.3	91.2	1.16	800		+	—
2	280	60	8.18	86.2	91.3	1.14	1173	55	+	—
3	280	180	8.53	86.5	91.5	1.11	1000	51	+	—
4	300	120	7.85	86.5	91.7	1.09	1160	46	+	+
5	300	180	7.62	86.1	91.9	1.06	1073	41	+	+
6	340	120	7.90	86.4	91.6	1.09	1100	41	+	+
7	340	180	7.72	86.7	91.8	1.06	1123	38	+	+
8	380	60	7.67	86.5	91.9	1.06	1088	28	+	+
9	360	180	6.78	87.1	92.8	0.93	1180	32	—	+
10	380	120	6.65	87.3	92.9	0.91	1090	25	—	+

a) No.1 の試料は、380°C、60 分乾留残で、No.2~10 の原料である。

b) ラスト法による。

c) 380°C、60 分乾留残 (No.1) を基準とした収率である。

d) 記号はつぎの基準で示した。

(+): 連続紡糸可能な最高巻取速度が 300 m/min 以上のもの

(+): 同 上 100~290 m/min のもの

(-): 同 上 100 m/min 以下または連続紡糸不能のもの

e) 記号はつぎの基準で示した。

260°C までの空気酸化を完了したところで観察し

(+): 繊維の融着、熔融などの現象の全く認められないもの

(+): わずかながら融着のあるもの

(-) 完全に熔融して小粒状になったもの、または著しい繊維の融着のあるもの

図 3 減圧加熱処理条件と最適紡糸温度
●: 60 分処理物, ◐: 120 分処理物, ○: 180 分処理物
A: 紡糸可能範囲の上限, B: 不融化可能範囲の下限
360°C, 180 min と 380°C, 120 min の両試料は連続紡糸不能

することができたが、曳糸性は全くなかった。そこで 280°C から 380°C までの温度範囲で減圧加熱処理を行なって、得られた残留物試料の化学組成と性質を検討して、表 2 および図 3 の結果を得た。

表 2 の結果によれば、H/C の原子比が 1.36 であった原料アスファルトが、380°C、60 分の乾留で 1.16 となり、減圧加熱処理によりさらに小さな値となる。一般的傾向としては、この処理で曳糸性が向上する。日本石油製の同一針入度を示すブローンアスファルトを用いた場合にも、380°C、60 分の乾留残が連続紡糸のできない程度の曳糸性しか示さないのに、減圧加熱処理で急に昭和石油製のものを使用した場合と同程度まで向上する。この H/C 値の小さいものほど軟化点は高くなり、酸化処理による繊維の不融化はより容易になる。しかしあまり小さくなると曳糸性がなくなってくる。

結局曳糸性が十分にあり不融化が容易に行ないうる試料の化学組成の範囲は比較的狭く、H/C 値にして 1.09 から 1.06、C/C+H% にして 91.6~91.9% であった。分子量については、ラスト法を用いたが、1.5% の試料濃度でもすでに色が濃くなりすぎて

測定の結果がかなり不明確になる。表中の測定値は 1.0~1.5% の試料濃度を用いた場合の値であり、通常の試料の場合よりも大きな誤差を含むものと考えざるを得ない。

図3に示した各試料の紡糸最適温度は、微量融点測定装置で溶解の終点とみられる温度よりも一般に 20~30°C 高く、減圧処理温度と時間の増加につれて上昇する。適当な試料のそれは、260°C から 340°C までの範囲に入ることが認められる。

No. 4, 5, 6, 7, 8 の試料は、紡糸および前述の酸化処理による不融化をほどこした後、窒素気相中で、5°C/min の昇温速度を用いて加熱炭化し、目的とする炭素繊維を得た。

2.4 赤外および紫外吸収スペクトルによる観察

原料アスファルトは赤外領域では、図4に示したように 2950, 1450, 1375 cm^{-1} の飽和脂肪族構造に基づく吸収が著しく大きく芳香族構造に基づく 700~900 cm^{-1} の三つの吸収および 1600 cm^{-1} の吸収はわずかに認められるにすぎない。乾留処理およびさらに減圧加熱処理をほどこした試料は、次第に脂肪族構造に基づく吸収が減少し、芳香族構造に基づく吸収が増加する。曳糸性も不融化適性も良好な No. 6 試料のスペクトルを PVC ピッチのそれ

図4 原料アスファルトおよび処理物の赤外吸収スペクトル

①: PVC ピッチ, ②: 試料 No. 6, ③: 石油アスファルト 380°C, 60 min 乾留後, ④: 原料アスファルト

と比較すると、全体としてはよく類似するが、No. 6 の方が 700~900 cm^{-1} 間の吸収が小さく、かつ三つの吸収の強度が 870 cm^{-1} > 810 cm^{-1} > 750 cm^{-1} の順となり、PVC ピッチの場合の順と逆である。また 3030 cm^{-1} の吸収は PVC ピッチに認められ No. 6 には認められない。

紫外吸収でも複雑な分子種の集合体らしく、250~300 $\text{m}\mu$ を中心とする幅広い吸収を示して、多くの考察はできないが、さきに報告した PVC ピッチの場合⁵⁾ と類似する。

2.5 炭素繊維の構造と二、三の性質

X 線の観察によれば、1000°C で焼成して得られた炭素繊維の構造は、さきに報告した PVC ピッチを原料とする MP 炭素繊維のそれ¹⁾ と同一であった。すなわち、繊維構造は全く認められず、(002) 回折線の位置から求めた層間距離は 3.8 Å、その半価幅から計算した L_c の値は 10.7 Å であった。

電気伝導度の測定は電圧降下法で行ない、 $1.13 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ の値を得た。これもさきに報告した繊維の値とよく一致する。

機械的強度については、測定値が $\pm 25\%$ の範囲内にばらつき、減圧処理条件の差を明確にすることは出来なかった。図5に示し

図5 繊維の直径と引張強度の関係

た測定値の中央値を標準の強度と考えると、PVC ピッチを原料とする同一直径の繊維と比較して、一般に 30% 程度小さい値を示すことになる。

3 考 察

石油アスファルトの模型物質として取扱ってきた PVC ピッチは、PVC を窒素気相中で 400°C 付近の温度に焼成することによって得られる。この場合、主としてその温度と処理時間によって化学組成や平均分子量が少しずつ違ってくる。炭素繊維をつくるために適当なものは、C/C+H% が 93.8~94.0、ラスト法による分子量が 750~950 である。今回の実験で、炭素繊維用として適当と認められた試料の C/C+H% は 91.7~91.9、平均分子量 1000~1200 程度である。これらの値は、PVC ピッチよりも C 含有率が小さく、分子量がやや大きい。また赤外吸収スペクトルの結果では、900~700 cm^{-1} 間の吸収がやや異なり特に 750 cm^{-1} の吸収が PVC ピッチに比較して小さいことからして、置換基のない末端芳香族の数の少いことが目立つ。このような差にもかかわらず紫外吸収、各種溶剤に対する溶解性、そしてさらに炭素繊維をつくるための適性などでは PVC ピッチとよく類似する。著者らは PVC ピッチの代表的な分子の模型として、3ないし5環芳香族構造を基本とする多核芳香族構造を推定している^{1,5,6)}、今回の試料についても同様の模型を適用してもよいものと考えている。前述の差は鎖長の長さや、数の多少によって現われるものであろう。乾留の際の窒素ガス流量が小さいと、残留物の分子量は原料よりも小さく、軟化温度も低くなり、この過程で化学変化の生じていることを示す。また減圧加熱処理の終わった試料を、常圧の窒素気相中で、より低い温度で熱処理をつづけると、曳糸性も不融化適性もわずかながら変化する。これらの事実は、原料アスファルトの乾留や減圧処理が、単に低沸点成分の除去のみでなく、加熱による分解や重合反応によって、適当な多核芳香族化合物をつくるための処理であることを示している。

PVC ピッチや今回の試料の構造模型をこのように考えてくると、鎖状高分子を含まないこれら物質の示す極めて良好な曳糸性は興味をひく特異な現象である。この原因に対する著者らの見解は、まだ単なる推測の域を出ないので、目下別に検討を進めている。酸化反応による不融化処理が、簡単に行ない得る機構につい

5) 大谷, 工化, 61, 1324 (1958).

6) 大谷, 工化, 65, 1617 (1962).

でも同様である。

曳糸性と不融化処理適性の両方の性質を兼ね備えることのできる化学組成や分子量範囲が、複雑な多数の分子種の集合体にしては極めて狭い。また不融化のための酸化処理のうち、オゾン処理の温度については、PVC ピッチで 70°C、今回の試料では 60°C が適当で、これ以上の温度になると処理物が脆弱してしまうことがある。これらの点は今後の研究で注意すべき事実であると考えている。

得られる炭素繊維の構造は、X 線的にも電気伝導度の値からみても、PVC ピッチからのものとの間にほとんど差がない。ただ機械的強度が、目下のところ 30% 程小さくなっているが、これは炭化過程での収率が PVC ピッチの場合よりも 10% ほど少な

いことに関係があるらしい。一般的にみて繊維の破壊強度を支配する因子は複雑であり、細かい具体的な紡糸技術も大きな影響を与える場合が多い。今回の試料についても、この紡糸技術の改善のみでもさらに向上の余地が残されているように思われる。

理論的な細部にわたっての機構については、あまりにも多くの不明な領域を残しているし、技術的にも紡糸直後のアスファルト繊維の強度不足など問題点はあるが、上述の結果から、経済性の高い炭素繊維製造の可能性を示し得たものと考えている。

この研究を行なうにあたり、種々の御援助を戴いた呉羽化学工業株式会社東京研究所および同所山本 清氏と当研究室の小板橋映代氏に感謝する。

カルバゾール中の少量のアントラセンならびに 2,3-ベンゾカルバゾールの紫外吸光度定量法

(昭和 40 年 9 月 20 日 受理)

古沢源久^{*1}・武内次夫^{*2}・小倉和子^{*1}・松下 篤^{*1}

カルバゾール中のアントラセンならびに 2,3-ベンゾカルバゾールをジェン反応と紫外吸収とを併用することにより定量する方法を考案し、その定量操作法を確立した。アントラセンは 380 mμ に、2,3-ベンゾカルバゾールは 388 mμ に吸収の極大を示し、吸収はおたがいに重なっているが、試料を *o*-ジクロロベンゼン溶媒中で無水マレイン酸と共に加熱すれば、アントラセンは吸収を示さない付加物を形成し、その吸収を除去し得る。したがって、試料を無水マレイン酸処理した溶液を対照液として試料の 380 mμ における吸収を測定すれば、アントラセンの定量が可能である。2,3-ベンゾカルバゾールは不純物の影響を補正するために無水マレイン酸処理液の 388 と 402 mμ とにおける吸収の差より定量する。本定量法によりそれぞれ 0.1% まで定量可能である。

1 緒 言

多くの工業用カルバゾール中には、不純物として少量のアントラセンならびに 2,3-ベンゾカルバゾールが含まれているので、品位検定のためにこれらの定量が必要である。アントラセンの定量法としては滴定法¹⁾、ポーラログラフ法²⁾、紫外吸収法³⁾などがあり、2,3-ベンゾカルバゾールの定量法としてはポーラログラフ法²⁾が報告されている。従来の紫外吸収法によるアントラセンの定量法は、2,3-ベンゾカルバゾールを含む試料の分析には適用できない。

著者らはジェン反応と紫外吸収とを併用することにより、2,3-ベンゾカルバゾールを含む試料中のアントラセンならびに 2,3-ベンゾカルバゾールを定量する方法を考案し、その定量操作法を確立したので報告する。本法により 0.1% まで定量可能である。

2 装置および使用試薬

装置は島津光電分光光度計 QR-50 型、光電子増倍管は R-106、

*1 Motohisa FURUSAWA, Kazuko OGURA, Atsushi MATSU-SHITA 山梨大学工学部応用化学科：甲府市武田 4 丁目。

*2 Tsugio TAKEUCHI 名古屋大学工学部合成化学科：名古屋市中千種区不老町。

1) 船久保、松本、広池、工化、56, 798 (1953)。

2) 大森、深田、日化、77, 159 (1956)。

3) 吉田、日比野、鈴木、田村、コールター、7, 114 (1955)。

キューベットは 10 mm の厚さのものを使用した。反応容器は容量約 30 ml のナス型フラスコに空気冷却管をとりつけたものを使用した。

実験に使用した主な試薬は次のようである。

無水マレイン酸：市販 1 級品を蒸留により精製し、湿気を断って保存した。

o-ジクロロベンゼン：市販品を蒸留して bp 178~180°C の留分をとり、暗所で保存した。

カルバゾール：市販品を無水マレイン酸処理してアントラセンを除去したものをさらにクロマトグラフ法と帯域溶融法により精製した。

2,3-ベンゾカルバゾール：2-ナフチルアミン-1-スルホン酸ナトリウム、フェニルヒドラジン塩酸塩、亜硫酸水素ナトリウムの混合水溶液を加熱したのち、アルカリ処理して 2,3-ベンゾカルバゾールスルホン酸ナトリウムを生成させた。水を溶媒として活性炭処理と再結晶により十分精製したのち、塩酸中で脱スルホン化を行なって合成した⁴⁾。キシレンを溶媒として再結晶により精製し、さらに帯域溶融法により精製した。mp 354°C

水酸化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム：いずれも市販 1 級品を使用した。

4) H. T. Bucherer, E. F. Sonnenburg, *J. prakt. Chem.* [2] 81, 28 (1910)。