電話機用炭素粉の研究

ポリマーカーボンの生成ならびに特性について*

日本電気株式会社 久保田 精司

Studies on Carbon Granular for Transmitter. Formation and Properties of Polymer Carbon.

Seiji Kubota

(Nippon Electric Company Ltd.)

This paper is concerned with the relation between the formation of polymer carbon and the properties of it for telephone transmitter use.

The results obtained are as follows:

1. The best heattreatment atmospher is "Vacuum."
2. Polymer Carbon has less hygroscopicity and other suitable characteristics, then it is more reasonable for transmitter use than anthracite carbon.

1. 緒 言

電話送話器には旧くから炭素粉が用いられている。この炭素粉は無煙炭から製造され、世界各国共無煙炭が唯一の製造原料と考えられていた。従つて良質の炭素粉を得るには先づ無煙炭のよいものを選ばねばならぬことになる。ところが最近その原料を天然産にたよらず、特殊な合成樹脂を小球状に重合し、これの炭化によつて得られた炭素粒を送話器に用いようとするのが発明された¹⁾²⁾³⁾。これはポリマーカーボンと言われ、人工的であることのほかに、球状であることや従来の炭素粉ではみられなかつた性質を有することなどで非常に注目されはじめています。

ところがポリマーカーボンの生成と送話器用炭素粒としての特性に関しまだ充分明かにされていない点が多いので、それらについて実験した結果を報告する。

2. 試料及び測定

1) 重合原料は Koppers 社製 20% デビニー

* 電話器用炭素粉の研究, ポリマーカーボンの試作と其の特性, 昭和 32 年 4 月 26 日電化第 24 回大会に発表

ルベンゼンでその組成は **Table 1** に示すごとくである。安定剤には重合度 850 のポリビニールアルコールを、重合触媒には過酸化ベンゾイルを使用した。

重合条件は **Table 2** に示したとおりであつて、これで得られた球状粒はメタノール洗滌、真空乾

Table 1 Specifications for DVB

Benzen, Toluene, Ethyl benzen-max	10 vol. %
Diethyl benzen-max.	30 "
Active Constituents-min.	55 "
Ethyl vinyl benzen-min.	25 "
Divinyl benzen-min.	20 "
Styrene monomer-min.	10 "
High boiling components-max.	7.5 "
Inhibitor, tertbuthyl catechol-ppm	400-600

Table 2 Conditions of Standard Polymerization Solution

Divinylbenzen (20 %)	20 g
Polyvinyl alcohol	0.4 "
Benzoyl Peroxide	0.3 "
H ₂ O	200-250 cc
Temperature	75~85°C 10 hr
pH	3~7
Speed of Agitator	300~400 r.p.m.

燥したのちに 250°C 40h の熱処理をし、形状不整のものを取除いて真空中で炭化焼成を行なった。炉の温度上昇は $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ では $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、その他は $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ とし炉冷後 100°C 以下になってから試料を取出した。焼成温度の異つた試料については、その最高温度に保持する時間はいづれも 3h とした。

諸特性の測定には、このような条件で製造された試料を標準試料として用いたが、このほかに重合や焼成雰囲気の違いがポリマーカーボンの特性にどのように影響するかの実験も加えた。

2) 形状、表面状態の観察は顕微鏡で行ない、炭化焼成による重量減や耐酸化性の測定は熱天秤で行なつた。吸湿率、静抵抗、耐水、劣化、感度等の測定は電々公社の仕様書⁴⁾にしたがつた。

3. 実験結果ならびに考察

1) 重合条件と粒子形状 強度の攪拌ポリビニールアルコールの増加、加水分解度の低下、粘度の増加などは生成粒子径が小になる傾向を示した、また不均一な攪拌は粒度分布のひろがりが大となることがわかつた。粒が互に附着したものが生成することがあるが、これは重合が進んで液の粘度が大になつてからの攪拌が不充分だからである、しかしこのときあまりはげしく攪拌すると微粒化したり亀裂を生じたりすることを認めた。

これらのことを注意して前記標準重合条件で得られた粒子は Photo 1 (a) に示すごとく透明でみごとな球状をしている。Photo 1 (b), (c) は重合液の pH が異るときの粒子生成状態を示すもので、酸性側では相互附着を生じやすく、アルカリ側では曇を生じやすい。Photo 1 (e) は 250°C 40h の熱処理を行つたものであるが、熱処理による色の変化は無色—黄—えび茶となり、表面は緻密平滑で光沢を有している。

また Photo 1 (d) は重合不充分のものを液より分離して放置したものが附着した状況を示したもので、好適な重合条件と完全に重合を進める必要が痛感される。また重合不充分のものは放置するか、アルコール洗滌すると曇りを生ずるが顕微鏡でみると表面は緻密でなく相当荒れている。これは重合不充分な部分が取除かれるか、または変質したかによると考える。

重合粒子は液状よりゼリー状を経て硬い球になるが、その粒子の大きさ、分布、および生成状態に関係するのは機械的攪拌、分散、粘度、相間張力等であるといわれているが時々刻々に変化するので綿密な注意が必要である。焼成によりよい特性を示す重合粒子としては表面緻密で球に近いもの、光沢があり熱処理による着色後も透明性を保っているものがよいことが判明した。

2) 焼成条件の影響、前記 250°C 40h 熱処理したものを、真空中で $115^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で温度を上昇したときの重量減は Fig. 1 に示すごとくであつて

Fig. 1 Heat Decomposition Curve of Polymer Carbon in Vacuum.

450°C 附近で最もはげしく熱分解が起り、炭化減量は約 50% である。無煙炭焼成の場合の重量減は約 6% であるのに対し、ポリマーカーボンの場合は 50% もの重量減を生ずるから温度上昇速度があまり大であつたり、粒子が焼成前に充分重合により十字結合が進んでいなかつたり、また粒子が大きすぎたりすると Photo 2 (d) (e) (f) に示したように中空、半球、附着球、不整形のものを生ずる。どれにも破壊寸前のくびれの生じたものが認められる。

また Photo 2 (a) (b) (c) は $400, 600, 900^{\circ}\text{C}$ で焼成したものが焼成温度の上昇に伴い、粒子の表面が次第に強く光沢を帯びて来る様子を示したものである。前記したとおり最良の状態でも 50% の収量で悪いときは 90% 以上もが揮発することから考え、揮発分は極めて多く、しかもその揮発分の種類は極めて多く、炭酸ガスのようなものから炭化水素類に至るまで発生するので炉内は極めて複雑な相互反応を起しており、温度上昇と共にこの炉内ガスの処置が生成する炭素粒子の性質を決定するだろうことは推察することが出来る。

(a) good condition

(b) pH=1.2

(c) pH=9.0

(d) imperfect polymerization

(e) heat treatment 250°C 20 hrs

(a) 400°C

(b) 600°C

(c) 900°C

(d) imperfect heat decomposition

(e) imperfect heat decomposition

(f) rapid temperature elevation

Photo. 2 Micrographs of polymer carbon at various heat decomposition**Photo. 1** The relation between condition of polymerization and figure of polymer.

また、焼成温度と炭素粉の見掛比重の関係を見ると、適当な重合、熱処理および粒度の加減により 0.6~1.6 の範囲に加減出来るといわれているが³⁾、試作した 48~80 メッシュの炭素粒 1cc の重量は 800°C で約 0.59 g であり、1150°C で 0.65 g となった。この間は焼成温度にはほぼ比例している。しかし 800°C と 700°C の間では不連続となっており、この附近で大きな状態変化を示すことがうかがわれた。

3) 静抵抗及び吸湿率、焼成温度と静抵抗、吸湿率との関係は Fig. 2 に示すごとくである。石炭原料と大体同じ値を示すが、静抵抗は 700°C 以上で急激に低くなり 1000°C 以上では石炭のときよりやや傾斜がゆるやかな傾向を示す。これはポリマーカーボンが黒鉛化しにくいということのあらわれであろう。

Fig. 2 Relation Between Pyrolysis Temperature and Static Resistance and Moisture Adsorption of Polymer Carbon

吸湿率も 700°C になると急激にさがり、温度が高くなるに従い逐次減小し、1000°C になると 0.1% 以下という好ましい結果が得られた。静抵抗 100 Ω 附近のものについて雰囲気と吸湿率の関係をみると、窒素 7.5%、窒素一酸化炭素混合気 3.0%、真空 0.1% で真空が最も優れている。なお真空では真空度の高いものがよく、真空度が低下すると製品の光沢は減少し、吸湿性を初めとする諸特性は低下する。次に真空下の焼成で吸湿性の小さな炭素粒が得られる原因につき考察すると

(a) 熱分解ガスの除去が速いため低温で発生する炭酸ガス等の作用を最小限度におさえ、しかも低温に於ける粗雑な炭素の着炭がなく、緻密な

炭素を形成する。

(b) 多孔質な炭素は高真空下では微細孔にいたるまでガス置換が行われ、従つて高温になり着炭速度が増すと、炭素表面はもちろん、内部の微細孔は着炭され、活性部分は不活性化される。今多孔質の磁製管をデビニールベンゼン重合粒と一緒に入れ、真空雰囲気中で焼成するときは磁製管は中まで均一な着炭をするが、窒素ガス雰囲気中で焼成するときは、さほど着炭しない、特に内部には殆んど滲透していない。

これらの作用が有効に働いて、他の雰囲気にはみられない光沢のよい、吸湿性のすくない炭素粒が生成出来るものと考えらる。

4) 耐酸化性、島津製作所の熱天秤を使つてポリマーカーボンおよび従来の炭素粉の燃焼曲線をとって Fig. 3 に示した。試料は同一抵抗品 (約 100 Ω) を用いたがポリマーカーボンは従来品より燃焼開始温度が約 100°C 高く乾式酸化に対し抵抗性が大きいことが判つた。

Fig. 3 Burning Curves of Polymer Carbon and Anthracite Carbon.

5) 劣化試験、仕様書による劣化試験中の抵抗変化の様子を Fig. 4 に示した。石炭原料の炭素粉の場合は 4 時間後で約 40~50% の変化であるのに比べると極めて少く、また長時間の試験をするとき従来のものが一般に 15 時間程度で測定中の値がふらつき表面の劣化が推察されるのに対し、ポリマーカーボンでは 24h でも回転中の抵抗変動はもちろん静抵抗の変動も非常にすくなく、従来の炭素粉に見られない特徴を示した。

Fig. 4 Mechanical and Electrical Life Test.

Fig. 5 Waterproof Test.

6) 耐水試験, 仕様書による耐水試験, すなわち炭素粒 1cc を 5cc の純水に浸し, 1h 後乾燥し, 冷却したのち静抵抗をはかるのであるが, この試験で最も抵抗上昇に関与するのはカーボンに含まれる不純物が水を媒介としてカーボン表面を抵抗の高い皮膜で覆うためと考えられるので, 石炭のように多量に灰分を含まないポリマーカーボンではこの影響は非常にすくないと考えられる。

Fig. 6 Change of Moisture Absorption in 80% Relative Humidity.

Fig. 7 Change of Resistance in Atmosphere.

Fig. 5 は試験反覆回数と抵抗変化率の関係を示した。ポリマーカーボンがこの種の衝撃に強いことが判る。従つてこの抵抗上昇は測定操作とわずかな湿式酸化によるものであろう。

7) 径時変化, 前にのべたように吸湿性のすくないポリマーカーボンが出来たが長時間大気中 80% の湿度中に放置したときの吸湿率の変化状況を Fig. 6 に示したが, 吸湿量の著しい変化はなく, 従来のものに比較し遜色を認めなかつた。

Fig. 7 は静抵抗容器に充填, 大気中に放置したポリマーカーボンの抵抗径時変化を示している。これも安定している。また図には示さなかつたが送話器による実用結果でも当初若干の感度低下が認められるが, 2 年後でも抵抗値は殆んど変らなかつた。

8) 感度, 炭素粒の感度は好適に生成されたものは従来のものより 1~2 db 感度がよい。顕微鏡観察から感度のよい粒は, 球に近いこと, 質が緻密で光沢がよい, 表面滑らかで流動性のよいもの, 特に表面が純粹の炭素であることが必要条件で, 酸化のため変質したものの感度低下は特に甚だしい。

4. 結 言

ポリマーカーボンの生成条件とその性質との関係を電話機用炭素粉として検討し次のような結果が得られた。

(1) 重合条件と生成粒子の関係が判り, その好適条件を見出した。

(2) 焼成条件と炭素粒の特性の関係を知つた。特に電話機用として最も大切と考えられている吸湿率⁵⁾の少ない炭素粒の製造法とその原因をしらべ, 高真空下の焼成により目的を達することが出来た。特に自己分解ガスの処置をどうするかにより炭素粒の性質が大きく変わることが明らかになつた。また焼成条件により中空, 附着, 変形を起すことがわかり, これらの結果は石炭原料の炭素粉の焼成にもよい指針となつた。

(3) 好適条件で生成した炭素粒は, 従来の炭素粉に比較し, 見掛比重は小さく, 乾式酸化, 機械的衝撃, 耐水試験に

つよく、感度は 1~2 db 良好である。また送話器による実用結果もよい。

(4) ポリマーカーボンは球状で、表面平滑のため表面現象を利用する送話器用炭素粒では生成条件、劣化、特性と表面状態との関連性を知るのに好都合であつた。また接触現象の理論的取扱等にも極めて有効であるから、今後実用の面の他に、これらの観点からも研究する必要がある。

終りにのぞみ御指導をいただいた釜谷研究所長代理、石川研究室長、麻生研究室長代理、ならびに実験に協力をいただいた根本末吉氏、平野一郎氏に感謝いたします。

文 献

- 1) F. H. Winslow and W. Matreyek, Ind. Eng. Chem., **43**, 1108 (1951).
- 2) F. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Pape and W. Matreyek, J. Polymer Sci., Vol. 21, 101~120 (1955).
- 3) 特許公告, 昭 28-4218.
- 4a) 電々公社, 材仕 12 号, 送話器用炭素粉材料仕様書
- 4b) 電々公社, 材仕 12 号 (暫), 送話器用炭素粉材料仕様書
- 5) 平林, 豊田, 柴田, 炭素, Vol. 4, No. 2, 1954.

国連主催 第2回原子力平和利用国際会議 (ジュネーブ) における炭素関係報文

向 坊 隆

1. 原子炉用黒鉛の製造

- (1) 1168. General Study on the Nuclear Graphites produced in France, A. Legerdre, J. Gueron and H. Hering
- (2) 1327. Some Problems of manufacturing Reactor Graphite, T. Sawai, M. Mizuta, Y. Kano and S. Sonoda (Showa Denko, Japan)
- (3) 2255. Graphite for Nuclear Reactors, Manufacturing Facilities in Portugal.

2. 黒鉛の放射線損傷

- (1) 28. The Effect of Neutron Irradiation on the Mechanical Properties of Graphite, H.W. Davidsor and H.H.W. Losty (U.S.A)
- (2) 462. Control of Radiation Effects in a Graphite Reactor Structure, R.W. Powell, R.A. Meyer and R.G. Bourdeau (U.S.A.)
- (3) 614. Damage Effects to Graphite irradiated up to 1,000°C R.E. Nightingale, J.M. Davidson and W.A. Snyder (U.S.A.)
- (4) 1778. Radiation Effects on the Oxidation Rate and on Other Chemical Properties of Graphite, G.R. Hennig, G.J. Dienes and W. Kosiba (U.S.A)
- (5) 2297. Disassembly of Experimental Uranium-Graphite Isotope Reactor after Four Years of Operation, B.B. Brohovich, F.I. Ovchinnikov, V.I. Klimenkov, P.V. Glazkov and B.M. Dolishnyuk (U.S.S.R.)

3. 黒鉛の原子炉内における酸化

- (1) 303. Chemical Studies of Carbon Dioxide and Graphite under Reactor Conditions, A.R. Anderson et al. (U.K.)
- (2) 312. Advances in the Design of Gas-cooled Graphite-moderated Power Reactors, sections 60~64.

R.V. Moore, H. Kronberger and L. Grainger (U.K.)

- (3) 1778: 前出 2-(4)

4. Wigner Release 関係

- (1) 462: 前出 2-(2)
- (2) 1805. BEPO Wigner Energy Release, J.L. Dixon et al. (U.K.)
- (3) 2485. Theory of Annealing Kinetics applied to the Release of Stored Energy from Irradiated Graphite in Air-cooled Reactors, A.H. Cottrell et al. (U.K.)

5. その他の諸問題

- (1) 702. Some Mechanical Properties of Graphite in the Temperature Range 20 to 3,000°C, P. Wagner, A.R. Driesner and E.A. Kmetko (U.S.A.)
- (2) 708. Physical Properties of Graphite Materials for Special Nuclear Applications, W.P. Eatherly et al. (U.S.A.)
- (3) 1428. Carbide Coatings for Graphite, J.M. Blocher and I.E. Campbell (U.S.A.)

以上の諸報告は、ジュネーブ会議報告集 (36巻) として、現在国連から逐次刊行されつつあるものに含まれているが、個々の報文は下記で読むことが出来るし、*印では複写してくれる。

- (1) 国会図書館* (2) 日本学会会議
 - (3) 原子力産業会議* (4) 外務省 国連局 科学課
- 次に、ジュネーブ会議後の原子炉用黒鉛に関するまとまった報文として次のものがある。
- (1) Graphite, its Properties & Behavior: W.G. O'Driscoll and J.C. Bell (U.K.A. EA.), Nuclear Engineering, November, 1958, 479~485, December, 1958, 533~537.
 - (2) Wigner Energy Storage, its Relation to Reactor Design, P. J. Grant (U.K. AEA.), Nuclear Engineering, Feb. 1959, 69~72.
 - (3) Production of Impermeable Graphite, Nuclear Power, Feb. 1959, 86~88.
 - (4) Manufacture & Fabrication of Nuclear Graphite, Nuclear Engineering, April, 1959, 175~178, May, 206~215.