

# シラスマイクロバルーンを芯物質とした複合粒子の製造

伊地知和也・長井 壮一

(受理 平成 8 年 5 月 31 日)

## Preparation of Composite Particles Containing Shirasu Microballoon as Core Materials

Kazuya IJICHI and Souichi NAGAI

Shirasu is one of the volcanic ejecta from the volcanic activities of Mt. Sakurajima and it is distributed widely all over the southern part of Kyushu. Shirasu is an attractive raw material and many products from it have been developed such as Shirasu porous glass, zeolite, Shirasu opal and Shirasu balloon. Recently, Shirasu microballoon has developed, which diameter is about  $10\ \mu\text{m}$  and is smaller in two orders of magnitude than that of the Shirasu balloon.

The objective of this study is manufactures of composite particles containing Shirasu microballoon as core materials. The particles was prepared by in situ polymerization of styrene and divinylbenzene. A scanning electron microscope and optical microscope were employed to show the spherical nature of the particles.

### 1. 緒 言

シラスは、単に粒度調製しただけのものでも増量剤、吸着剤、濾過助剤などの工業材料として利用されている。また、加工された機能を付与されたシラスとしても、ゼオライト、シラス多孔質ガラス、シラスオパール、シラスバルーンなどの様々なシラス製品が製造されるようになっている。シラスバルーンは、シラス微粒子を  $1000\ ^\circ\text{C}$  付近で加熱、発泡させた  $60\sim 1000\ \mu\text{m}$  程度のガラス質中空粒子のことで、現在、コンクリートの軽量化材料や断熱材として利用されている。しかし、強度に問題を残しており、最近では強度増強や複合化材料の性能向上のためにも  $10\ \mu\text{m}$  程度に微小化したシラスマイクロバルーンが開発されている。

このような背景の下、本研究では、複合化材料の強度増強のために、また複合化材料の軽量化、断熱効果、防音効果を飛躍的に高めるために、シラスマイクロバルーンを芯物質とした複合粒子の製造を目的とした。

製造方法としては、*in situ* 重合法を用い、 $10\ \mu\text{m}$  程度のシラスマイクロバルーンをポリスチレンミクロ

スフェア内に取り込ませることを試みた。

### 2. 実験方法

芯物質とするシラスマイクロバルーン (SMB) は、シラックス社製のファインバルーンを用いた。これには発泡していないシラスが含まれているために、これを蒸留水中で 1 時間攪拌し、一昼夜静置させ、バルーン状のものを取り出し、乾燥させ使用した。

反応器には、容積  $800\ \text{ml}$  の保温ジャケット付きセパラブルフラスコを使用し、攪拌には、スクリー型 2 枚羽根を用いた。また、連続相の準備には、固・気二相系に機械的な作用を与えて安定した懸濁液を作る装置であるホモジナイザーを用いた。反応装置を Fig. 1 に示す。

*in situ* 重合では、分散相を油相とし、連続相を水相とし、二相を懸濁させ重合を行った。分散相には、モノマーとしてスチレン (St.)、架橋剤としてジビニルベンゼン (DVB) を体積比にして  $96:4$  の割合で、また重合開始剤に 2,2'-アゾビス (2,4'-ジメチルバレロニトリル) (ADVN) を  $0.1\ \text{mol/l}$  用いた。連続相

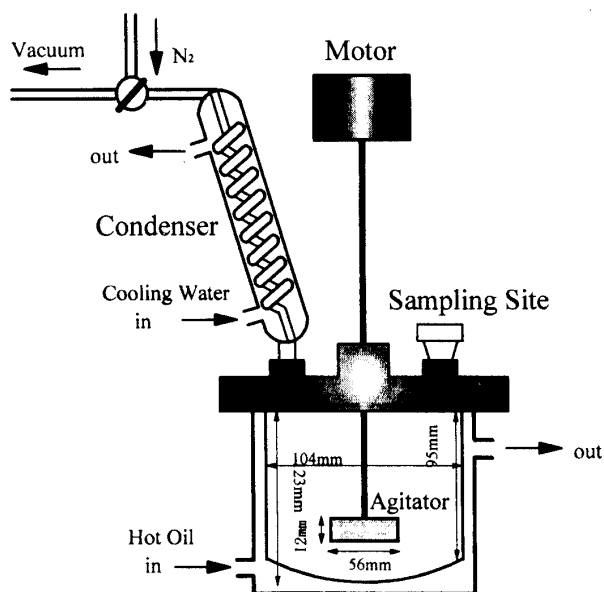


Fig. 1 実験装置

の水相には蒸留水を 470 ml 使用し、モノマーの液滴を反応終了時まで保つために分散安定剤である第三リン酸カルシウムを 2 wt% 用いた。調製法のフローチャートを Fig. 2 に示す。

#### 2-1. SMB のポリスチレンへの内包

SMB は分散相側に入れるが、SMB が親水性を示すために油相である分散相には馴染まない。そこで、SMB の疎水処理を行った。疎水化には、信越化学のシリコンオイル系の水希釈型表面処理剤 KP-18C を用いた。疎水条件は、90 °C、1 vol % KP-18C 水溶液に SMB を入れ、2 時間攪拌し処理した。処理後は、濾過し、水洗し、乾燥させた。

反応は、分散相を 0.1 にし、攪拌棒の回転数を 600 rpm にし、70 °C、8 時間重合させた。

#### 2-2. 複合粒子の液滴調整

複合粒子の粒径を揃えるために、ホモジナイザーを用いてモノマーの液滴の調整を試みた。連続相側に界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを 0.02 wt % 加え、ホモジナイザーの回転数を 2000 rpm にし、そこに分散相を流し込み、10 分間攪拌した。

#### 2-3. 複合粒子を用いた成形

調製した複合粒子の成形を(株)潤工社に依頼し行った。生成条件は、200 °C、3 分間、7 [kgf/cm<sup>2</sup>] で加熱プレスした。

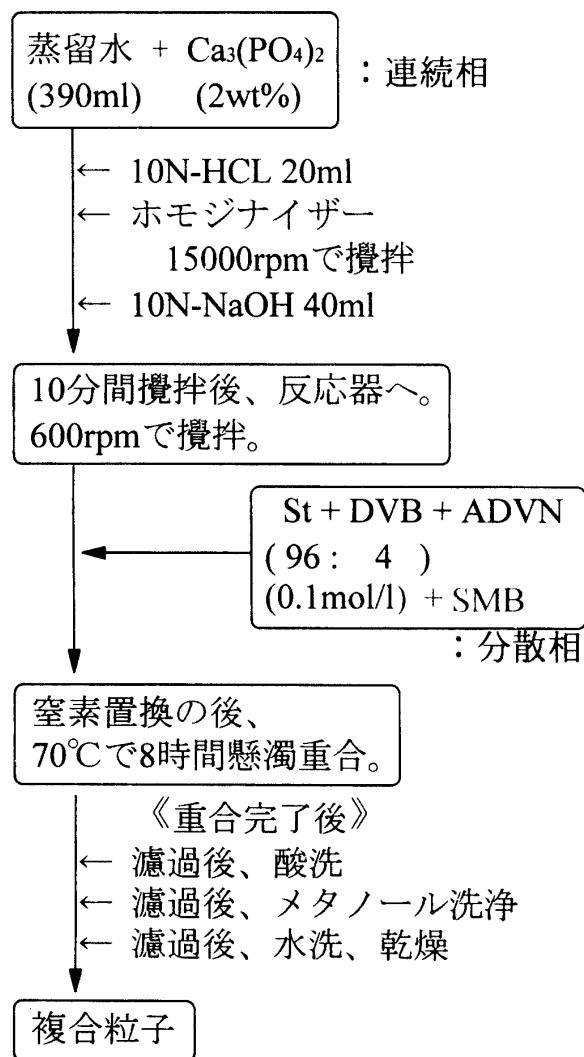


Fig. 2 調製法

### 3. 結果および考察

使用した SMB は、平均径 9.4 mm で、ヘリウム比重計を用いて測定した真密度は、0.707 [g/cm<sup>3</sup>] であった。ポリスチレンと SMB の真密度より計算し、SMB の添加量を 10, 20, 30 vol % になるようにした。これにより調製した粒子の SEM 写真を Fig. 3-1~Fig. 3-3 に示す。また、顕微鏡写真によりデジタイザーを用いて測定した粒度分布を Fig. 4-1~4-3 に示す。SEM 写真より、SMB がポリスチレンに取り込まれていることが分かる。これは、親水性を示す SMB が KP-18C で疎水化されることによりスチレン中に分散しやすくなったためと考えられる。また、SMB の添加量が増えると、ポリスチレン中の SMB の占める割

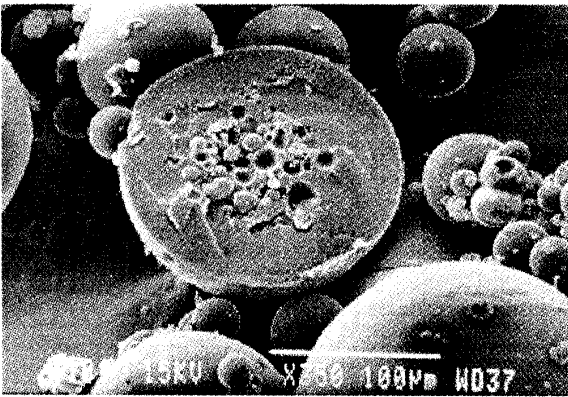


Fig. 3-1 複合粒子 (10 vol % SMB)

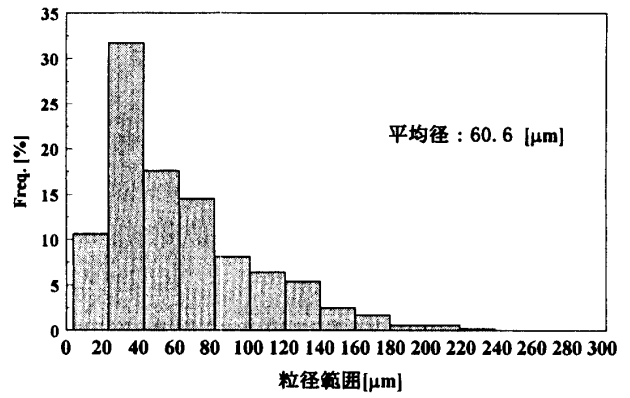


Fig. 4-1 複合粒子 (10 vol % SMB)

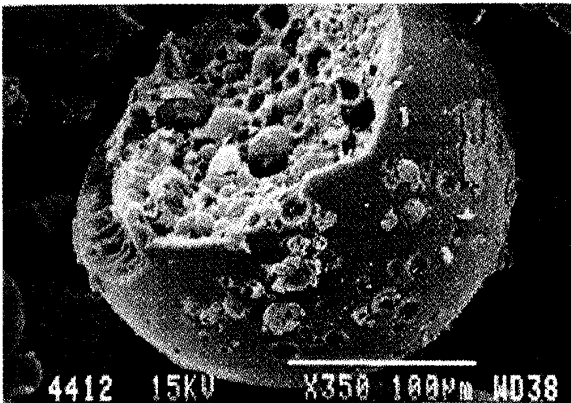


Fig. 3-2 複合粒子 (20 vol % SMB)

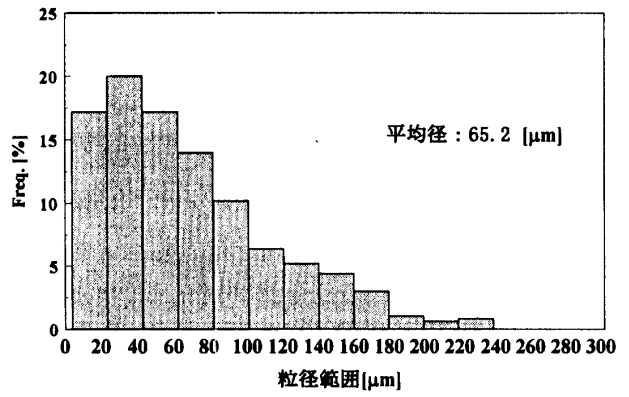


Fig. 4-2 複合粒子 (20 vol % SMB)

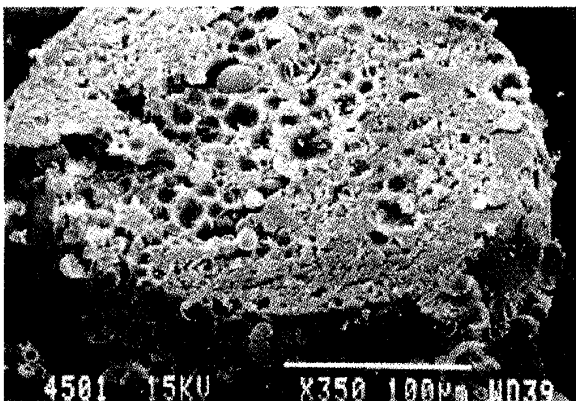


Fig. 3-3 複合粒子 (30 vol % SMB)

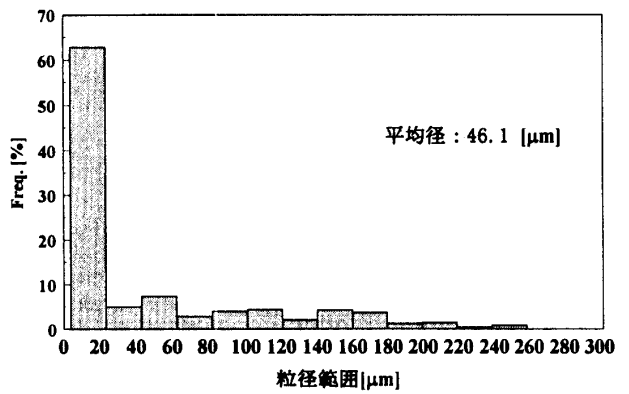


Fig. 4-3 複合粒子 (30 vol % SMB)

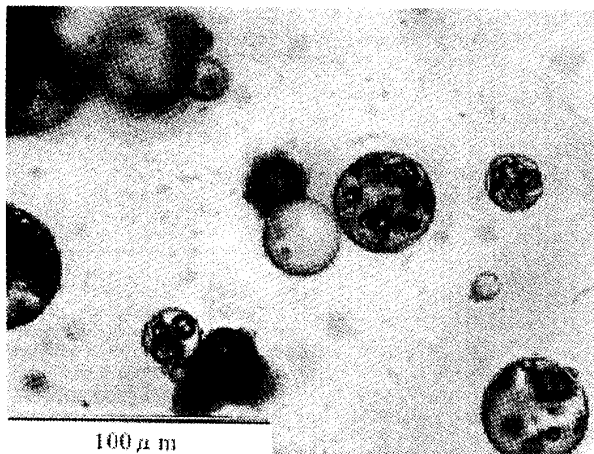


Fig. 5 複合粒子 (10 vol % SMB, 液滴調整)

合も増加している。しかし、粒度分布より、SMBの量が多くなるにつれ粒径の小さいものが目立つが、これはSMBが取り込まれていないことを示していると思われる。

次に、ホモジナイザーにより液滴調整した複合粒子の光学顕微鏡写真をFig. 5に示す。これは、SMB添加量10 vol %のものである。また、その粒度分布をFig. 6に示す。これより、ホモジナイザーによる液滴調整を行ってもSMBはポリスチレン中に取り込まれ、また、粒径の揃った粒子が調製できていることが分かる。

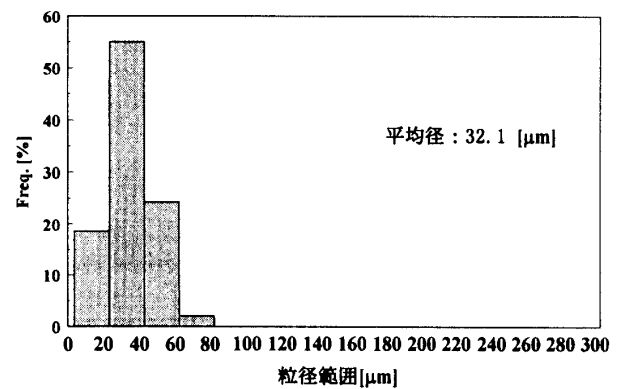


Fig. 6 複合粒子 (10 vol % SMB, 液滴調整)

成形品については、液滴調整を行った粒径の小さなものは成形されたが、そうでないものは成形品が脆くなっていた。また、SMBの割合が多くなると成形品が脆くなった。これらの強度や成形条件については、今後検討していく予定である。

#### 4. 結 言

親水性を示すシラスマイクロバーンをシリコンオイル系の水希釈型表面処理剤 KP-18C により疎水化することによりポリスチレン球にシラスマイクロバーンを取り込ませることができた。

ホモジナイザーによる液滴調整でシラスマイクロバーンを含む 30 μm 前後の粒子が調製できた。