W/O 型エマルジョン法を利用したアルミナ多孔質体の製造

音石真二・丹下善弘・松田鎧明

大倉工業(株)研究所, 763-8508 香川県丸亀市中津町 1515

Preparation of Porous Alumina Bodies by W/O-Type Emulsion Method

Shinji OTOISHI, Yoshihiro TANGE and Hideaki MATSUDA

Research Laboratory, Okura Industrial Co., Ltd., 1515, Nakatsu-cho, Marugame-shi, Kagawa 763-8505

Porous alumina bodies were obtained by heat treating in air porous bodies, which were produced by polymerization and drying of polymerizable W/O-type emulsions containing alumina powder. The total porosity of the alumina bodies markedly increased with the water content of W/O-type emulsions. The bending strength and compressive strength of porous alumina bodies markedly decreased with the water content of W/O-type emulsions. Both macro-pores and micro-pores existed in porous alumina bodies by the W/O-type emulsion method.

[Received October 14, 1999; Accepted February 16, 2000]

Key-words: W/O-type emulsion, Porous alumina bodies, Macro-pore, Micro-pore

1. 緒 言

セラミックス多孔質体において、細孔径、細孔構造はその物性、機能に大きな影響を与える。そのため、これらを制御することは極めて重要であり、セラミックス多孔質体の製造方法とも密接に関係している。

セラミックス多孔質体の製造方法としては、従来から、粒子径の調節されたセラミックス粉末を常圧で焼結する方法、セラミックス粉末を粘土、ガラス質フラックスなどの結合剤によって結合させる方法、セラミックス粉末と可燃性物質、熱分解性物質の粉末との混合物より得られる成形体を焼成する方法などが用いられてきた。

更には、セラミックス粉末と水溶性粒状物質などからなる成形体を水中にて抽出処理した後に焼成する方法¹⁾、可燃性発泡体にセラミックス粉末スラリーを含浸して付着させた後に焼成する方法²⁾、発泡剤により気孔を形成させる方法³⁾などが行われるようになってきた。

一方、Bartle と Bonin⁴⁾により W/O 型エマルジョンの重合による含水樹脂の製造が報告されて以来、種々の多孔質体及び球状粒子の製造において、W/O 型エマルジョンの応用研究がなされてきた^{5)~9)}。

そこで著者らは、アルミナ多孔質体の製造において、W/O 型エマルジョンの利用を検討した。その結果、アルミナ粉末を含む W/O 型エマルジョン重合物からアルミナ多孔質体を得ることができた。

本研究では、W/O 型エマルジョンの組成比と焼成時の収縮率との関係、得られたアルミナ多孔質体の気孔率と機械的性質との関係、更には、アルミナ多孔質体の気孔の構造特性などについて検討した。

2. 実 験

2.1 原 料

アルミナ粉末には、易焼成低ソーダアルミナ（中心粒径0.6 μm ，住友化学工業製，AES-22S）を用いた。重合性不飽和化合物には、スチレン（St，住友化学工業製，工業用），トリメチロールプロパントリメタクリレート（TMPT，新中村化学工業製，NK エステル TMPT）を用いた。乳化剤には、ソルビタンセスキオレート（SSO，花王製，AO-15）を用いた。重合開始剤には、過硫酸アンモニウム（APS，和光純薬工業

製，試薬特級）を用いた。

2.2 アルミナ多孔質体の製造方法

アルミナ多孔質体の製造方法の概略を図1に示す。

以下に代表例として、アルミナ粉末（P），重合性不飽和化合物と乳化剤の混合物（O），水（W）が重量比で100 : 30 :

Fig. 1. Flow chart of the production process for preparing porous alumina body.

60の組成（以下、P : O : W = 100 : 30 : 60と記す）を有するW/O型エマルションから得られるアルミナ多孔質体の製造方法を述べる。アルミナ製ボールミル（ $3 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ）にアルミナ粉末2 kg、スチレン（St） $432 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 、トリメチロールプロパントリメタクリレート（TMPT） $48 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 、ソルビタンセスキオレート（SSO） $120 \times 10^{-3} \text{ kg}$ を仕込み、100 rpmで72 ks混合分散して混合物を得た。得られた混合物のうち $390 \times 10^{-3} \text{ kg}$ を、直径 $7.2 \times 10^{-2} \text{ m}$ 、高さ $16 \times 10^{-2} \text{ m}$ のステンレス容器に取り、直径 $7 \times 10^{-2} \text{ m}$ の4枚羽根かい十字型のプロペラが上下2枚設置されたかくはん装置で1300 rpmの速度でかくはんしながら、過硫酸アンモニウム（APS） $0.45 \times 10^{-3} \text{ kg}$ を溶解した水 $180 \times 10^{-3} \text{ kg}$ を180 sで添加し、更に180 sかくはんしてW/O型エマルションを得た。生成したW/O型エマルションを減圧脱泡後、型枠に流し込み、333 Kで72 ks重合した。重合後、重合物を型枠から取り外し、333 Kで86.4 ks乾燥して多孔質重合体を得た。得られた多孔質重合体を $12.7 \times 10^{-3} \text{ m} \times 6.3 \times 10^{-3} \text{ m} \times 76.2 \times 10^{-3} \text{ m}$ の大きさに加工し焼成した。焼成は大気中で、室温から $2.78 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の昇温速度で873 Kまで昇温してSt, TMPT及びSSOに由来する有機物を除去したものを、室温から焼成温度（1623～1923 K）まで昇温速度 $13.9 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ で昇温し、そのまま焼成温度で18 ks保持した。

2.3 測定

多孔質重合体及び焼成体の観察は、試料の破断面を走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子製、T-100）により行った。

焼成体の曲げ強度（3点曲げ強度）の測定は、焼成体をそのまま試験に供し、測定条件は、支点間距離 $50 \times 10^{-3} \text{ m}$ 、テストスピード $30 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。焼成体の圧縮強度の測定は、焼成体を $5 \times 10^{-3} \text{ m} \times 5 \times 10^{-3} \text{ m} \times 5 \times 10^{-3} \text{ m}$ の大きさに加工した後、テストスピード $6 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ で行った。

焼成体のかさ密度、開気孔率の測定はアルキメデス法に準拠して行った。全気孔率は、焼成体のかさ密度及び理論密度（ $d = 3.99$ ）から次式により算出した。

$$\text{全気孔率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{かさ密度}}{\text{理論密度}} \right) \times 100 \quad (1)$$

気孔径分布の測定は、水銀圧入式ポロシメーター（カルロ・エルバ製、ポロシメーター2000）により行った。水銀圧入圧力は $1.7 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ とし、圧力値から細孔径への換算には水銀のパラメーターとして、接触角 141.3° 、表面張力 $48 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 多孔質重合体及びアルミナ多孔質体のSEM観察

図2にP : O : W = 100 : 30 : 60の多孔質重合体及びそれを1773 Kで焼成して得られたアルミナ多孔質体のSEM像を示す。

まず、多孔質重合体のSEM写真（図2(a)）から、直径が $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の球状の気孔を有し、更に隣接する気孔がお互いに小穴で連通した連続性多孔質構造体であることが分かる。これらの気孔は、W/O型エマルション重合物中の分散相である水が蒸発して形成されたものと考えられる。P : O : W = 100 : 30 : 30及び100の多孔質重合体の破断面をSEM観察したところ、P : O : W = 100 : 30 : 60と同様に直径が $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の球状の気孔が存在し、更には、水の添加量の増加とともに $4 \mu\text{m}$ 前後の比較的大きな気孔の数が増加していることが確認された。これは、水の添加量の増加とともに分散相である液滴の合一が進んだためと考えられる。また、アルミナ粒子は、重合性不飽

Fig. 2. SEM photographs of porous polymer (P : O : W = 100 : 30 : 60) (a) and porous alumina body, (b) fired at 1773 K.

和化合物が重合して形成された樹脂相である連続相に存在していた。

一方、St, TMPT及びSSOの混合溶液をかくはんしながら、それに、アルミナ粒子と水の混合物を添加することによってもW/O型エマルションが得られ、しかも、そのW/O型エマルションから、図2(a)と同様なアルミナ粒子が連続相に存在する多孔質重合体を得られた。すなわち、水相に存在していたアルミナ粒子がW/O型エマルションの生成の際、油相に移行したのと考えられる。

更に、アルミナ粒子の代わりにガラス粒子を用いてW/O型エマルションの生成を試みたところ、W/O型エマルションは得られなかった。これは、それぞれの粒子の表面電位、すなわち、W/O型エマルションの生成が可能なアルミナ粒子の等電点が9付近とアルカリ側であるのに対し、ガラス粒子の主成分である SiO_2 の等電点が2付近とかなり酸性側である¹⁰⁾ことに起因するものと考えられる。したがって、ガラス粒子の等電点をアルカリ側にすることにより、ガラス粒子を含有するW/O型エマルションが得られるものと期待された。金属酸化物をカップリング剤で表面処理することにより、その等電点がアルカリ側へシフトすることがすでに知られている¹¹⁾。そこで、ガラス粒子をカップリング剤である3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理を行ったところ、ガラス粒子が連続相に存在するW/O型エマルションが得られた。

以上示したように、アルミナ粒子が連続相に存在した原因については現在のところ明らかではないが、アルミナ粒子を含有する W/O 型エマルジョンの生成はアルミナ粒子の等電点に関係し、また、アルミナ粒子が連続相に存在することで W/O 型エマルジョンの安定化が保たれているものと考えられた。

つぎに、焼成したアルミナ多孔質体の SEM 写真 (図 2(b)) では、アルミナ粒子は焼結されて多孔質体の骨格を形成し、更に $4\mu\text{m}$ 前後の大きな気孔が点在しているのが分かる。この気孔は、その大きさから、上記した W/O 型エマルジョン重合体中の分散相である水が蒸発して形成された気孔に由来するものであると考えられる。更にこれらの気孔は、樹脂相の加熱分解により形成されたアルミナ粒子間の空隙により連続化が起きていることが分かる。すなわち、本研究により得られたアルミナ多孔質体は、W/O 型エマルジョン重合体中の分散相である水が蒸発して形成された気孔に由来するマクロポアと、連続相に分散していたアルミナ粒子間のミクロポアが存在する連続多孔質体であると言える。

3.2 焼成時の線収縮率

多孔質重合体を 873 K で脱脂処理を行ったものの線収縮率を観察すると、この時点である程度の収縮が起きていることが確認された。これは、バインダーである油相のアルミナ粒子に対する割合が比較的高いためであると考えられる。

図 3 に $P : O : W = 100 : 30 : 30, 60$ 及び 100 の多孔質重合体を $1623, 1773$ 又は 1923 K で焼成した際の、水 (W) の添加量と焼成時の線収縮率 (長さ方向) との関係を示す。図 3 に示すように、水の添加量が焼成時の線収縮率に及ぼす影響としては極めて少なかった。

同様に、アルミナ粒子に対する油相の割合を減少させた $P : O = 100 : 25$ 系の多孔質重合体の 1773 K での焼成時の線収縮率を調べたが、水の添加量が焼成時の線収縮率に及ぼす影響としては極めて少なかった。しかし、 $P : O = 100 : 30$ 系の多孔質重合体が 14% 前後の線収縮率であったのに対し、 $P : O = 100 : 25$ 系では 11% 前後に減少した。これは、アルミナ粒子がバインダーである油相中にのみ存在しているため、アルミナ粒子に対する油相の割合が減少したことにより油相中のアルミナ粒子のバックグランド状態が緻密になり、脱脂時の収縮が抑えられたためと考えられる。

3.3 アルミナ多孔質体の全気孔率

$P : O : W = 100 : 30 : 30, 60$ 及び 100 の多孔質重合体を $1623, 1773$ 又は 1923 K で焼成して得られたアルミナ多孔質体の開気

Fig. 3. Relationship between water content (W) of W/O-type emulsion ($P : O : W = 100 : 30 : W$) and firing shrinkage at $1623, 1773$ and 1923 K .

孔率、全気孔率から閉気孔率を算出したところ、 $0 \sim 0.5\%$ の範囲の値であった。この結果は、上述したアルミナ多孔質体の SEM 観察の結果、すなわち、W/O 型エマルジョン重合体中の分散相である水が蒸発して形成された気孔に由来する気孔が、樹脂相の加熱分解により形成されたアルミナ粒子間の空隙により連続化されたことを裏付けるものである。

図 4 に $P : O : W = 100 : 30 : 30, 60$ 及び 100 の多孔質重合体の水 (W) の添加量と、各多孔質重合体を $1623, 1773$ 又は 1923 K で焼成して得られたアルミナ多孔質体の全気孔率との関係を示す。図 4 に示すように、各焼成温度において、全気孔率は水の添加量の増加に伴い著しく増加した。これは、前節で述べたように、焼成時の線収縮率に及ぼす水の添加量の影響が極めて少ないため、W/O 型エマルジョン中の分散水滴により形成された気孔がそのままアルミナ多孔質体の気孔率に反映したためと考えられる。

3.4 アルミナ多孔質体の機械的強度

$P : O : W = 100 : 30 : 30, 60$ 及び 100 の多孔質重合体の水 (W) の添加量と、各多孔質重合体を $1623, 1773$ 又は 1923 K で焼成して得られたアルミナ多孔質体の曲げ強度及び圧縮強度との関係をそれぞれ図 5、図 6 に示す。図 5、図 6 に示すように、曲げ強度及び圧縮強度とも水の添加量の増加に伴い著しく低下した。これは、前節で述べた水の添加量の増加に伴う全気

Fig. 4. Relationship between water content (W) of W/O-type emulsion ($P : O : W = 100 : 30 : W$) and total porosity of porous alumina bodies fired at $1623, 1773$ and 1923 K .

Fig. 5. Relationship between water content (W) of W/O-type emulsion ($P : O : W = 100 : 30 : W$) and bending strength of porous alumina bodies fired at $1623, 1773$ and 1923 K .

Fig. 6. Relationship between water content (W) of W/O-type emulsion (P : O : W = 100 : 30 : W) and compressive strength of porous alumina bodies fired at 1623, 1773 and 1923 K.

Fig. 7. Relationship between total porosity and compressive strength of porous alumina bodies fired at 1623, 1773 and 1923 K.

孔率の著しい増加によるものと考えられる。

3.5 アルミナ多孔質体の全気孔率と機械的強度

多孔質体の機械的強度の気孔率依存性については多数の実験が行われ、機械的強度と気孔率との関係を示す実験式が種々提案されている。なかでも、(2)式に示した実験式は、Ryshkewitch¹²⁾が焼結アルミナ及びジルコニアの機械的強度を表すために提案したもので、多孔質体の機械的強度 (σ) が気孔率 (P) の増加とともに指数関数的に減少することを示すものである。また、(2)式は、実験式としては多く用いられ、適用される気孔率の範囲も広い¹³⁾。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP) \quad (2)$$

($P=0$ で $\sigma = \sigma_0$ b ; 正の定数)

そこで、本実験より得られたアルミナ多孔質体の曲げ強度及び圧縮強度の対数値を全気孔率に対してプロットを行った。圧縮強度に関する結果を図7に示す。図7に示すように、圧縮強度の対数値は、データ数は少ないものの、全気孔率が50%以下の領域では全気孔率に対して直線的に減少した(図中点線)。しかし、全気孔率が50%以上の領域では、全気孔率の増加に伴いその直線からはずれるように著しく減少した(図中実線)。(2)式では、 $P=0$ で $\sigma = \sigma_0$ 、 $P=1$ で $\sigma = 0$ となる強度をとることになるが、 $P=1$ にならなくても気孔部分がつながって事実上強度を示さなくなる気孔率が存在すると考えるのが実際的である¹³⁾。図7の実線を外挿することにより、本研究で得られたアルミナ多孔質体が事実上、圧縮強度を示さなくなる気孔率の値80%が得られた。また、曲げ強度についても同様に80%という値が得られた。圧縮強度及び曲げ強度に関する値が一致したことから、この値は本研究で得られたアルミナ多孔質体に固有の値であると考えられる。事実上強度を示さなくなる気孔率については、不十分ではあるが Ryshkewitch¹²⁾によりアルミナ多孔質体の圧縮強度に関して報告がなされている。著者らが Ryshkewitch の結果から事実上強度を示さなくなる気孔率をもとめたところ60%という値が得られた。両者の値の大きな差は、それぞれの多孔質体の構造特性によるものと考えられる。まず、構造特性の大きな違いとして気孔径の大きさが異なること、すなわち、Ryshkewitch が得たアルミナ多孔質体の平均細孔径が400 μm であり本研究により得られたアルミナ多孔質体に比較して非常に大きいことが挙げられる。また、本研究により得られたアルミナ多孔質体が、W/O 型エマルジョン重合物中の分散相である水が蒸発して形成された気孔に由来するマクロポーアと、アルミナ粒子間のミクロポーアが

Fig. 8. Pore-size distribution of porous alumina body, P : O : W = 100 : 30 : 100, fired at 1773 K.

存在するという特殊な連続多孔質構造を有していることも構造特性の違いの一つであると考えられる。

3.6 気孔の構造特性

P : O : W = 100 : 30 : 100 の多孔質重合体を1773 K で焼成して得られたアルミナ多孔質体の、ポロシメーターにより測定された気孔径分布図を図8に示す。アルミナ多孔質体の気孔を円筒状と仮定した場合の平均気孔径は0.68 μm であった。

以上のことと、3.1節で述べたように、W/O 型エマルジョン重合物中の分散相である水が蒸発して形成された気孔に由来する気孔が、樹脂相の加熱分解により形成されたアルミナ粒子間の空隙により連続化が起こっているということを考え併せると、ポロシメーターにより測定された平均気孔径は、W/O 型エマルジョン中の分散水滴により形成された気孔に由来するマクロポーアを相互に連結するミクロポーアの大きさに相当するものであると考えられる。

4. 結 論

W/O 型エマルジョン法の利用によりアルミナ粉末を含有する多孔質重合体を作製し、得られた多孔質重合体を大気中で加熱処理することによりアルミナ多孔質体を得た。得られたアルミナ多孔質体の諸特性を測定した結果、以下の結論が得られた。

(1) W/O 型エマルション組成物中の水の添加量が、多孔質重合体の焼成時の線収縮率に及ぼす影響は極めて少なかった。

(2) アルミナ多孔質体の全気孔率は、W/O 型エマルション組成物中の水の添加量の増加に伴い著しく増加した。また同様に、曲げ強度及び圧縮強度とも水の添加量の増加に伴い著しく低下した。

(3) アルミナ多孔質体は、W/O 型エマルション重合物中の分散相である水が蒸発して形成された気孔に由来するマクロポアーと、そのマクロポアーを相互に連結するアルミナ粒子間のミクロポアーが存在する連続多孔質体であるという特殊な多孔質構造を有していた。

(4) ポロシメーターにより測定された平均気孔径は、W/O 型エマルション中の分散水滴により形成された気孔に由来するマクロポアーを相互に連結するミクロポアーの大きさに相当するものであると考えられた。

(1989年10月、日本化学会中国四国支部大会にて一部発表)

謝 辞 ポロシメーターによる気孔径分布測定に際し、便宜を図って頂いた香川県工業技術センター・近藤祥人博士ならびに橋塚 豊主任研究員に深く感謝致します。

文 献

- 1) T. Kato and T. Ando, Kokai-Tokkyo-Koho, Showa 59-83972 [in Japanese].
- 2) T. Narumiya, Kokai-Tokkyo-Koho, Showa 55-24585 [in Japanese].
- 3) M. Mizuno, T. Nagai and T. Nishida, Kokai-Tokkyo-Koho, Showa 60-195073 [in Japanese].
- 4) H. Bartl and W. von Bonin, *Makromol. Chem.*, **57**, 74-95 (1962).
- 5) Y. Nakahara, T. Tazawa and K. Miyata, *Nippon-Kagaku-Kaishi*, **1976**, 732-36 [in Japanese].
- 6) H. Matsuda and T. Saheki, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A20**, 271-83 (1983).
- 7) H. Yamashita, M. Demiya, H. Mori and T. Maekawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1444-47 (1992).
- 8) Y. Moriya, N. Nishiguchi, M. Kawakami and R. Hino, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 570-75 (1995).
- 9) T. Narita, K. Nakagawa, K. Kawasaki and Y. Ozaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 644-48 (1996).
- 10) M. Chikazawa and T. Takei, *Ceramics Japan*, **26**, 336-48 (1991) [in Japanese].
- 11) K. Esumi and K. Meguro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 331-32 (1983).
- 12) E. Ryshkewitch, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 65-68 (1953).
- 13) R. Kondo, "Tako-Zairyo," Gihodo (1986) pp. 165-83.
近藤連一, "多孔材料", 技報堂(1986) pp. 165-83.