展 望

炭 素 中 空 球

微小中空球は最近、新しい材料として各方面で注目を受けている。筆者らは発泡ポリスチレン球を芯材として、これに炭素材粉末を被覆して二重構造球を作成、次いで加熱処理することにより内部を空孔とする炭素中空球の製造方法を考案した。この方法によれば球体の大きさ、球壁厚みを調節できるので目的にあったかさ密度、機械的強度をもった中空球が得られる。また、どの材料からでも容易に作成できる特徴をもっている。応用分野もかなり広い分野にわたることが予想され、公害防止用としての中空球形活性炭、水面上の油の捕集材、液体の蒸発防止材、農作用の含肥料保温材、断熱材、フェノール樹脂などとの複合体としての用途、金属との複合体としての用途などが考えられる。

小 林 和 夫*

1. は し が き

最近、複合材料の素材として各方面から注目されはじめたものに微小中空球がある。その名は“マイクロバルーン”、“シラスバルーン”および“カーボンバルーン”などである。微小中空球とは、径が数十 μ から数百 μ の大きさのピンポン球を想像していただけたらよい。

マイクロバルーン¹⁾とはアメリカのエマーソン・カミングス社が開発したもので、ケイ酸ソーダ、ホウ砂を原料として、これに発泡材を加えて製造した微小中空ガラス球である。また、アメリカのスタンダード・オイル社が考案したもので、ガラス質フィルム成形材料の微細粒子と膨張材との混合物を炉内で加熱することによって得た中空ガラス質球状体²⁾がある。

シラスバルーン^{3),4)}とはシラスとよばれる南九州一帯に広く分布する火山ガラスを原料とし、火山ガラス中に含まれている水分を発泡材として、九州工業技術試験所において開発した微小中空ガラス球である。

さて、炭素微小中空球としては、樹脂系のフェノールマイクロバルーンを焼成したものでカーボンスフェアの名前で出されているものがあるが、最近、原油を高温で分解してつくった高軟化点、高粘性のレジナスピッチを原料とし、このなかに特殊な添加剤を加え、ピッチを直径0.05 mm程度の球体とし、ついでこれを瞬間的に加熱することにより中空化を行ない、さらに熱処理することによって得られるカーボンバルーン⁵⁾を呉羽化学が開発した。

これらの微小中空球はいずれも直径数十 μ ないし数百

μ の大きさであって、特定の材料を原料として、これを急熱処理して、内部に存在する発泡成分を発泡させることにより製造される。これらはいずれも中空球であるので、軽量性、断熱性、シャ音性、不燃性などの特性を有し、増量材ともなり、また、プラスチック、カーボン、セメントあるいは金属などに混合することにより、従来みられなかったような性能の複合材料が開発されようとしている。

最近、筆者らは材料の種類をとくに限定する必要はなく、発泡材の存在も必要とせず、球体以外の形状の中空体もきわめて容易に製造できる技術を開発した。本方法による中空球の製造はまだ研究の途についたばかりであり、製品の物性もまだ測定中で完全なものではないが、その応用分野はかなり広いと予想される。

現在、複合材料への応用面についてはまだ実験に着手しておらず、この方面についてここで詳しく述べることはできないことをおこたわりし、ここでは筆者らが現在最も開発に力を注いでいる炭素中空球について、その製造法の概略を紹介し、複合体の素材としての炭素中空球を主体とし、その二、三の応用面について展望を述べてみる次第である。

2. 炭素中空球の製造法

本方法による炭素中空球の製造工程の概略を第1図に示す。この製造工程は融点の低い物質を芯とし、適当な

第1図 炭素中空球の製造工程

* Kazuo KOBAYASHI 通産省工業技術院公害資源研究所 (332 川口市寿町 188) 主任研究官・理博
Hollow Carbon Sphere

写真 1 芯材とする発泡ポリスチレン球

バインダーを加えた炭素材料粉末を造粒機により芯材の上に被覆して、2層ないし多層構造球を作成したのち、加熱処理して芯を融解させ、中心部を中空とし、さらに高温処理して炭素中空球を得るものである。

芯材としては熱可塑性樹脂類が望ましいが、なかでも、とくに発泡性プラスチック類は芯材として適しており、筆者らの実験では主として発泡ポリスチレン球を芯材として使用したので、ここでは発泡ポリスチレンを芯材として炭素中空球を製造した場合について述べることにする。

芯材とする発泡ポリスチレン球について少し説明すると、発泡ポリスチレン球は写真1に示すように大きさが1 mm ないし数 mm で、最近石油化学の発展とともに多孔性樹脂として包装材、断熱材、装飾材などに広く利用されており、非常に安く入手できる。ポリスチレンは92%の炭素と8%の水素とから成る炭化水素で、ベンゼンとエチレンよりスチレンモノマーを重合させてつくるものである。また、発泡ポリスチレン球はこのスチレンモノマーを数 mm のビーズに重合させるときに発泡材を含浸させて製造されるものである。

これに被覆する炭素材料原料としては、三池炭(灰分7.9%, 揮発分 43.3%, 固定炭素 48.8%),あるいはオーストラリア産、サウスブラックウォーター炭(灰分6.2%, 揮発分 29.6%, 固定炭素 64.2%)など粘結性瀝青炭を使用した。

造球工程について述べると、まず、これら石炭試料はローラーミルで-200 メッシュに微粉砕する。そしてこれに水分とバインダーとしての亜硫酸パルプ廃液約15%

写真 2 炭素中空球の一例

を加え、ワーナ型捏和機、ついでフレットミルを使用しよく混和する。添加する水分量はこのあとの造球において造球効果に大きく影響する。適当な水分値は炭種や粒度で異なるが、普通は12~15%で行なう。

次にペレタイザーにより、発泡ポリスチレン球を芯としてこれに炭素材料粉末が被覆するよう造球を行なう。造球は普通の市販造粒機で可能であるが、筆者らの場合、デスク型ペレタイザーにより造球を行なった。球壁の厚み、球のサイズはこの造球条件の調整によりコントロールできる。

芯に発泡ポリスチレン球、外殻に亜硫酸パルプ廃液をバインダーとした石炭粉末の層をもつ二重構造球はよく乾燥したあと、芯材の融点以上の温度で加熱し、芯を融解、さらに熱分解させて中心部を空孔とした中空球とする。これをさらに高温処理することにより炭素中空球をうる。この熱処理においては球どうしの熱溶着を起こしやすいのでロータリキルンで転動しながら行なうことが望ましい。最終的に得られた炭素中空球の一例を写真2に示す。

3. 本方法による炭素中空球製造の特徴

本方法による炭素中空球製造の特徴を列記すると次のごとくである。

- 1) 球体の大きさとしては、カーボンパルーンのとき微小中空球のサイズ(数十 μ ないし数百 μ)を製造することは現在のところむずかしいが、最小が約1 mm程度、それ以上のサイズを造球条件のコントロールにより自由に作成することができる。量産としては約3 mm ないし 10 mm 程度が最も適している。
- 2) 芯材の大きさを変えることにより、球体内部の空孔の大きさを変えることができる。また、これに被覆する外殻への厚みも造球工程において自由に調節できるので、中空球のかさ密度、機械的強度を適当にコントロールできる。
- 3) とくに出発原料を限定する必要はなく、一般にどの炭素を出発原料としても容易に製造できる。
- 4) 発泡材の存在や添加を必要としない。
- 5) 異なる種類の材料と組み合わせることにより、製

小林和夫氏 昭和37年
東京教育大学大学院博士課程(鉱物学専攻)
修了、同年現公害資源
研究所入所、42年から
2年間、カナダ Research Council of
Alberta に留学。現
在の研究テーマは炭素
材料。趣味は釣、ドラ
イブ。

写真 3 中空球形活性炭の球内壁面の状態

写真 4 中空球形活性炭の球外壁表面の状態

品に複合材としての特性をもたせることが可能である。たとえば、金属粉末あるいはセラミックと混合させることにより、金属のもつ強度、展延性、高熱伝導率、セラミックのもつたさなどの特性を生かし、両者の長所を兼ね備えた中空球をうることができる。

6) 3000°C 付近までさらに高温処理することにより黒鉛中空球を得ることができる。

7) 作成した中空球の外側にさらに異なる材料を被覆し、再び焼成することによって、新たな多層構造を有する中空球を製造することができる。

8) 形状は球体とは限らず、芯材の形状を板状あるいは適当な形状とし、その外側を目的とする材料で被覆して焼成することにより、板状、湾曲板状、円筒状、あるいはひょうたん型などの中空体の製造も可能である。

4. 炭素中空球の物性と中空球形活性炭

炭素中空球の機械的強度の一例として、サウスブラックウォーター炭を原料として製造した炭素中空球の破壊強度と球サイズおよび球壁厚みとの関係を第2図に示す。ここでいう破壊強度とは1個の炭素の中空球を二つのプレートの間にはさみ、上下方向より圧力を加え、球が破壊されるときの圧力を示したものである。この図から同じ製品についてみれば、600°C 処理より 1000°C 処理の方が高い強度を示していることがわかる。

炭素中空球の応用面の一つとして活性炭が考えられるので、600°C で熱処理した炭素中空球をさらに 800~900°C で水蒸気賦活を行なって中空球形活性炭を試作した。また、中空であるための特性がいかなる特徴として現われるか、同サイズの同一条件で製造した中空でない粒状活性炭と比較してみた。

まず、賦活工程についてみると、中空でない粒状活性炭と比較して、測定点は少ないが第3図から賦活時間が短くてすむことが推定できる。

走査型電子顕微鏡により、中空球形活性炭の球内壁面と球外壁面を観察すると、写真3、4に示すように、球内壁面には数μ程度の孔が散在しているのがわかる。こ

れらの孔は、もともと芯材が熱分解するときに生じた発生ガスが球体外部に逸散するときに内部と外部が細孔でつながった通路が生じ、これが賦活工程による水蒸気との反応でさらに発達したものと思われる。この細孔は外側にいくほど枝分かれして細くなり、球外壁面では直接観察が困難になっていると考えられる。中空球において

球壁厚み ●: 1.0~1.5mm, ○: 0.6~1.0mm, △: 0.4~0.6mm, ■: 0.7~1.2mm, ×: 0.7~0.9mm

第2図 炭素中空球（サウスブラックウォーター炭）破壊強度と球サイズおよび球壁厚みの関係

○: 中空状, ●: 粒状

第3図 活性炭製造における賦活時間と収率との関係

賦活時間が短くてすむのも、この内外を連絡する開放型の細孔が存在するため、賦活剤の中心部への拡散が容易になり、通常の賦活に比べ、短時間で反応が完結されるものと思われる。

中空球形活性炭においては、これら内外を連絡する開放型の細孔が存在するため、吸着物質が球外壁のみならず、球内壁からも吸着されることが考えられる。一般の球形や粒状の活性炭では中心部が吸着にあずからず、むだな部分があるが、このような中空活性炭では軽量という特徴のほかに、炭材の節約もでき、比較的有効に炭材を使うことができる利点がある。

カフジ原油中に三池炭を原料として製造した中空球形活性炭、粒状活性炭および賦活前の中空炭をそれぞれ浸セキし、吸油量と時間との関係を調べた結果を第4図に示す。中空球形活性炭においては、粒状活性炭の約2倍の吸油量を示しており、実験後、中空球形活性炭を割ってみると空孔部は油で満たされているのが観察された。このことは油が開放型の細孔を通り、内部に浸透していたことを示している。

○：中空活性炭，●：粒状活性炭，△：中空炭(賦活前)
第4図 カフジ原油吸油量と時間との関係

○：中空活性炭，●：粒状活性炭
第5図 中空および粒状活性炭のベンゼン吸着力と収率との関係

他の吸着物質についても、中空球形活性炭では吸着力の増大が期待される。そこでサウスブラックウォーター炭を原料とした活性炭についてベンゼン吸着力とメチレンブルー脱色力のテストを試みてみた。その結果を第5、6図に示すが、収率と吸着力との関係をみた場合では両者の間に相違が見いだされなかった。これらの測定値はベンゼンやメチレンブルーが飽和吸着されたさいのデータであり、今後、吸着時間と吸着量との関係をみれば、両者に相違が現われてくるものと考えている。また、収率との関係でなく、賦活時間との関係で比較すれば、中空球形活性炭のほうが吸着特性はよいことになる。

しかしながら、強度の点になると、第7図に示すように中空球形活性炭のほうがやや弱い。中空球形活性炭製造の場合、その強度をあげることが今後の問題点の一つになっている。

5. 炭素中空球の応用と展望

以上述べたように、本製造法によれば、材料の選択、造粒条件、成形形状および加熱焼成条件の適当なコントロールにより、さまざまな特徴をもたせた炭素中空球を製造することができる。したがって、それぞれの特徴に

○：中空活性炭，●：粒状活性炭
第6図 中空および粒状活性炭のメチレンブルー脱色力と収率との関係

○：中空活性炭，●：粒状活性炭
第7図 中空および粒状活性炭のマイクロ強度と収率との関係

より、用途もいろいろと考えられる。

5-1. 単体としての用途

まず、用途の一つとしてさきに述べたように炭素中空球をさらに賦活して得た中空球形活性炭がある。排煙中の亜硫酸ガスの除去や、水質汚濁の防止に活性炭が有効であることはすでに立証されており、今後、中空球形活性炭は、その軽量性、吸着性の良好さ、また、製造面における経済性をもち、その特性にあった使用面で公害防止用として役だつことが期待できる。

また、長時間水に浮いていることができるので、水面上における油の捕集にも役だつものと思われる。たとえば、油の浮いている海面に炭素中空球をばらまき、油を吸収した時期を見計らってこれを回収する。後処理としては火をつけて油分を燃やすことが考えられる。

マイクロバルーンをはじめとする微小中空球が石油の蒸発防止材として、液面上にこれをばらまいておおい、蒸発を防ぐ利用面をもっているが、炭素中空球も吸油率が小さくなるように製造することにより、同様の目的のため十分役だつことが期待できる。

また、液の保温性を高める効果があるので、水田の保温用とか、これに肥料を含浸させて田畑にまいておき、乾燥時にはこれを放出させ、雨期などには水分などを吸収してこれをたくわえるという働きをねらった農作用の含肥料保温剤として利用することも考えられる。

5-2. 複合体の素材としての用途

炭素中空球を充テン材として、これをいろいろな結合材で包むことによって、それぞれ特色をもった複合材を多数つくることができる。

結合材としてはプラスチック、カーボン、その他有機系物質、セメント、セッコウ、水ガラス、金属類やその他のセラミックス類が考えられる。

炭素中空球をフェノール樹脂やポリエステルその他の樹脂に充テンして得た複合材は新しい建材として、軽量で、比較的強度が大であること、高低温の機械的強度が一樣であること、低い熱伝導率を有すること、耐火性であり、発熱、発煙が少ないこと、熱膨張率が低いことなどの特性を有し、これから期待できる材料といえよう。フェノールマイクロバルーンと樹脂との複合材料は宇宙船などの断熱材、アブレーション材としてすでに実用化されているものであるが、この種の複合材料も耐熱断熱材として宇宙開発用以外にも、壁材、天井材などの建材として役だつ可能性が大いにある。また炭素中空球は電導性があり、電気抵抗を適当な値に調節することにより、面発熱体としての応用も考えられる。また、軽量で、かつ高圧縮強度の特性を利用して、深海用の浮力材として、将来の海洋開発用構造材として注目することができる。

さらに、炭素中空球とフェノール樹脂の複合体をつくっておいて、これを加熱処理して結合材のフェノール樹

脂炭で結合されたカーボンフォーム、つまり一種のポーラスカーボンを作成し、これを高温断熱材として利用することも期待できる用途の一つであるといえる。アメリカのユニオンカーバイド社ではフェノール樹脂や特殊なウレタン樹脂でつくった発泡体を徐々に炭化してカーボンフォームを得る方法を開発し、実際にロケット用断熱材、原子炉やその他の高温断熱材、あるいはフィルターとして使用されつつあるが、この種のカーボンフォームは体積収縮率が大いことや中空球どうしが連結した気泡となる欠点がある。これに対して、本方法によれば収縮率が少なく、円筒状などのさまざまな形のカーボンフォームをつくり、かつ中空球どうしが完全に独立した断熱性のきわめて高いカーボンフォームの製造が期待できる。そして、これをさらに3000°C付近の温度まで焼成すれば、グラファイトフォームを得ることができる。

また、これら新しいカーボンフォームは高温断熱材として用いられるだけでなく、気体や液体の透過率が幅広くコントロールできるので、特殊なフィルターとして利用することも期待できる。

金属類との複合体もこれから期待できる応用面の一つである。あらかじめ、炭素中空球を型枠の中へ入れておき、これにアルミニウムなどの金属あるいは目的とする合金を溶融状にして溶かし込み、その後全体を冷却して、機械的強度もあり、かつ軽量化された金属と炭素中空球の複合体をつくることも考えられる。

炭素中空球は当然一般の炭素材料としての特徴をもっている。すなわち、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性、電導性、耐熱衝撃性などがすぐれている。これらの特性を生かして、各方面の軽量構造材料として用いられると考える。

6. おわりに

はじめに述べたように、この炭素中空球の製造技術はまだ開発したばかりであり、炭素中空球の物性および応用面も現在研究中である。したがって、複合材料への応用面については、まだデータも乏しく十分に満足できるような内容を盛り込むことができず、複合材料の素材としての炭素中空球の製造と二、三の物性を中心に本稿をまとめた。しかしながら、後半で述べたように炭素中空球の複合材料としての応用は非常に広い範囲にわたって期待できる。ここで述べた以外にもまだまだあると思われる。応用面について読者諸兄のアイデアがいただけたら幸いである。

文 献

- 1) 高須哲三郎：化学経済，11，56～60（1970）
- 2) スタンダード・オイル社：特許公告，昭36-12577
- 3) 諫山幸男：セラミックス，6，[11]，899（1971）
- 4) 黒岩忠春：工業技術，12，[4]，36（1971）
- 5) 天城康雄：セラミックス，6，[11]，907（1971）