

シラス多孔質ガラス (SPG) の応用

エス・ピー・ジーテクノ株式会社

藤原 光輝

Applications of Shirasu Porous Glass

Mitsuteru Fujihara

SPG TECHNOLOGY Co., Ltd.

1. はじめに

SPG は、昭和 56 年、宮崎県工業試験場（現宮崎県工業技術センター）が南九州に豊富なシラスを主原料に開発した新素材で Shirasu Porous Glass（シラス多孔質ガラス）の略称である。SPG は、ナノサイズやマイクロサイズの均一な細孔を無数に有し、その大きさを自由に換えられることから、機能性ガラスとして、化学工業から食品産業、医薬・医療の医学分野など多方面にわたる用途が期待されている。1983 年には、SPG をものにしようと宮崎県工業試験場に大学や企業が集まり、今で言う産学官連携のはしりとも言える「SPG 応用技術研究会」が設立され 20 年近い歴史と伝統を有する研究会に発展している¹⁾。本稿では、SPG 素材と特徴、応用として代表される SPG 膜乳化、その

他期待される SPG 応用技術などを紹介する。

2. シラス多孔質ガラス (SPG) 膜の製法

2-1 SPG 膜の製造方法

SPG は図 1 に示す製造フローのように、 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ を主成分とする基礎ガラスを合成し、熱処理して $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ ガラス相と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラス相に 2 相分離させ、 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ ガラスを酸に溶かしだして $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ を骨格とする多孔質体となる。ここで重要なのは、2 相分離の仕方であり、液滴型分相では、多孔質体は得られない。SPG は、分離相が連続した絡み合い型分相になるために多孔質体とすることができる。コーニング多孔質ガラスが殆んど SiO_2 成分であるのに対し、シラス多孔質ガラス (SPG) は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ の 2 成分からなり、この特徴は制御できる細孔の範囲や機械的な強度に強い影響を及ぼすものである。

表 1 は、SPG 製造過程の各仕掛かり状態における化学成分である。

〒880-0303 宮崎市佐土原町東上那珂 16079-41

TEL 0985-74-3213

FAX 0985-74-3288

E-mail: fujihara@spg-techno.co.jp

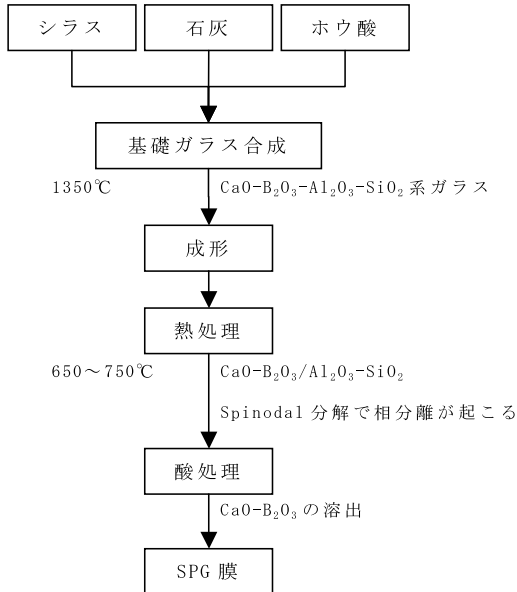


図1 SPGの製造フロー

2-2 SPG膜細孔径と物理的性質

SPG細孔径は、図1に示す熱処理過程で650°C~750°Cの加熱と処理時間により決定することができ、細孔径は水銀圧入式ポロシメーターで測定される。ここで、SPGの物理的性質を表2に示すが、今日ナノ孔径0.05 μmから、大孔径50 μmの製品化に成功し、既に多方面で利用検討、実用されている。

SPGの細孔径分布例として、0.05 μm, 0.1 μm, 4.9 μm, 19.9 μmをそれぞれ図2(a)~(d)に、その詳細ポロシデータを表3にそれぞれ示す。特に比表面積の広さに驚く。

SPGの特徴はその独特の細孔構造にあり、図3に示すように多孔質アルミナに比べて、ほとんど一定の細孔が絡み合っている。また、セラミックスのような骨格粒子が不連続につながっているのに対し、SPGは細孔分布にバラツキが少ないため応力集中が起こりにくく、その連続した網目状の骨格構造のため、同程度の気孔率を有する他のセラミック多孔質体よりも強いと考えられる。さらに、SPGは10%を超える多量のAl₂O₃を含んでいるため、耐水性や耐アルカリ性を保持している²⁾。

表1 SPG製造過程の各化学成分 (wt%)

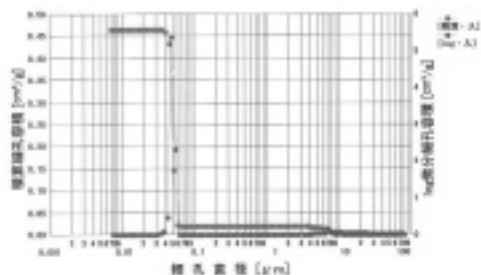
組成	シラス	SPG基礎ガラス	SPG
SiO ₂	72.51	49.28	69.41
Al ₂ O ₃	13.65	9.47	12.81
Fe ₂ O ₃	2.14	1.07	0.45
CaO	1.26	17.12	2.12
MgO	0.29	0.19	0.03
Na ₂ O	3.04	4.97	4.59
K ₂ O	2.68	2.20	3.68
B ₂ O ₃	—	15.70	6.90
Ig. loss	4.54	—	—
合計	100.11	100.00	99.99

表2 SPGの物理的性質

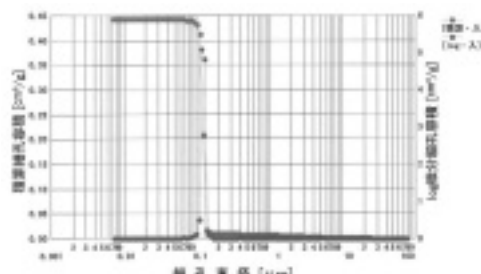
細孔径	0.05~20 μm
気孔率	50~60%
細孔容積	0.4~0.6 cm ³ /g
比表面積	0.1~35 m ² /g
真密度	2.5 g/cm ³
熱膨張係数	60 × 10 ⁻⁷ /K

3. SPG応用

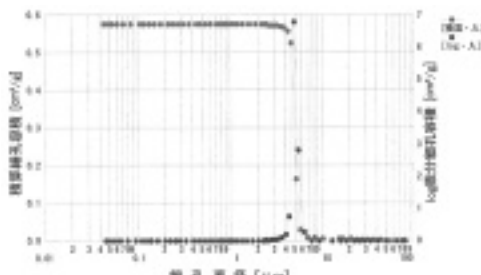
1983年、SPGの精密に制御された無数の細孔に着目すると高機能分離膜への用途が期待される。SPGは円筒型の細孔でできているので細孔内部での目詰まりが起こりにくく、ろ過材に適した構造を有しており、さらにSPGは高い機械的強度を有していることから、ろ過の圧力で圧密変形することなく細孔の大きさは一定に保たれる。このように高精度ろ過分野ではすでに有機高分子系の分離膜が知られているが、SPGは耐久性、耐薬品性の面で有機膜にはない特徴を備えているので、有機膜が利用できない厳しい条件での分離膜材料として実用化に期待されている。そこで当時焼酎の膜処理として分離膜で応用していたところ、油分の分散素子としてSPG膜を利用したらSPG孔径が均一であるため、分散される油分も均一に制御できるのではないかと、1988年、中島忠夫氏により



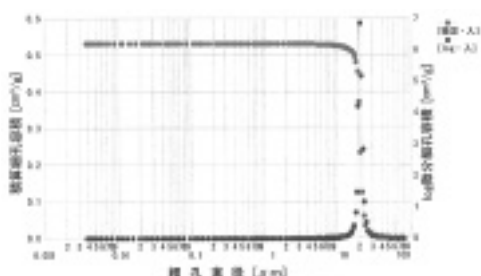
(a) SPG 細孔径 0.05 μm



(b) SPG 細孔径 0.1 μm



(c) SPG 細孔径 4.9 μm

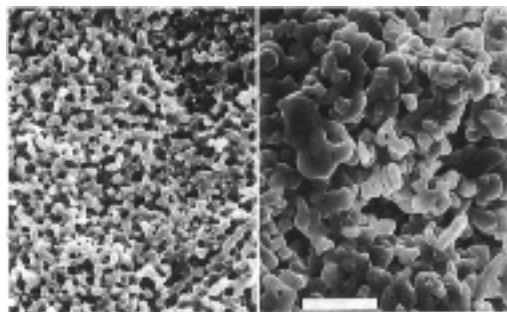


(d) SPG 細孔径 19.9 μm

図2 SPG 細孔径分布

表3 ポロシメーター測定結果

SPG	(a)	(b)	(c)	(d)
細孔径 (μm)	0.049	0.118	4.886	19.873
細孔容積 (cm³/g)	0.467	0.444	0.578	0.533
表面積 (m²/g)	35.6	14.4	0.463	0.116
気孔率 (%)	64.4	54.8	57.7	59.9



SPG 多孔質アルミナ

図3 SPGと多孔質アルミナの電顕写真

学会で発表され、予想以上の反響とともに今日最も SPG が発揮されている膜乳化技術へと展開している¹⁾。

3-1 SPG 膜乳化について

SPG 膜乳化技術でその成果が期待されている最も代表的な分野が医療である。SPG 膜孔径を選定することで、乳化粒子径をコントロールすることができる上、さらにその粒子径を均一にすることができることから DDS (Drug-Delivery-System: 薬物送達システム) 療法への応用に大きな期待が寄せられている。ここで、図4に SPG 膜乳化法を O/W (Oil in Water) エマルションを例に紹介する。

SPG 膜乳化法では、均一な細孔を無数に有する多孔質膜を介して分散相 (油液) をある一定の圧力で押し出すことにより、押し出される側にゆっくり流れている連続相 (水溶液) 中に均一な油滴が次々と分散されていく。

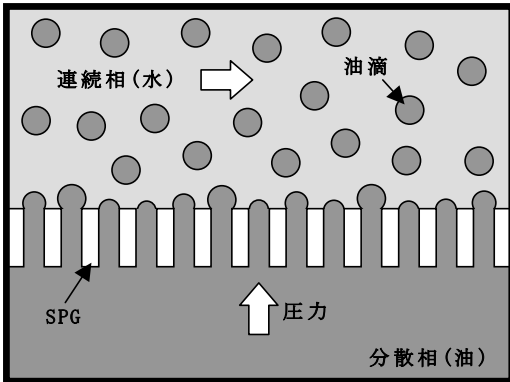
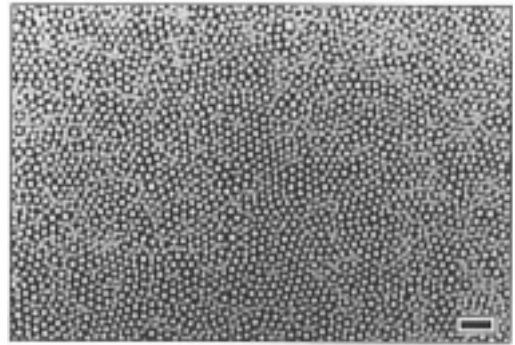
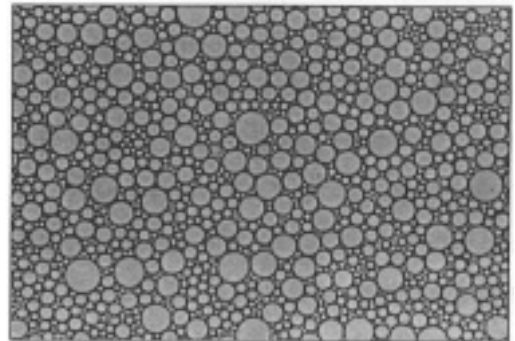


図4 O/W エマルション調製におけるSPG膜乳化(直接膜乳化)法の概略

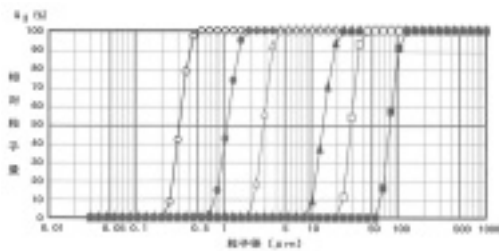


(a) SPG膜乳化エマルション

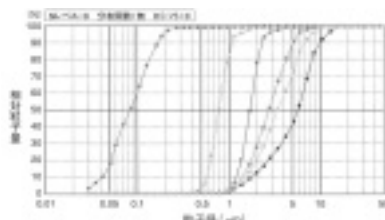


(b) ホモジナイザー乳化エマルション

図6 SPG膜乳化とホモジナイザー乳化によるO/Wエマルション比較



(a) SPG膜乳化



(b) 高圧ホモジナイザー

図5 SPG膜乳化と高圧ホモジナイザーにより調製されたエマルション分布比較

また、連続相側膜面に形成される油滴サイズはSPG細孔径に強く依存しており、このため膜乳化においては孔径が均一であればあるほど、生成されるエマルション粒子径も均一なものとなる。SPGは表3にも示すとおり、均一な孔径とともに豊富な気孔率を有しその処理能力が比較的高いため膜乳化で使用される産業的実用化で最も適した多孔質体である。

図5に各孔径のSPGで膜乳化調製したエマルション分布(a)と、比較として汎用の高圧ホモジナイザーで調製されたエマルション分布

(b)を示す。また、図6に各乳化法により得られたエマルション写真を示す。

高圧ホモジナイザーで得られた分布では、比較的均一に調製できる希望粒子径と、均一に調製できない希望粒子径があるように分布の傾き(分布度合)が様々である。これに対し、SPG膜乳化により得られたエマルション分布は、SPG細孔径が均一であることを示唆するように、エマルション分布の傾き(分布度合)がどの希望粒子径においても同様にして均一である。また従来から行われている攪拌乳化や高圧乳化のような機械的乳化法と、超音波乳化のような物理的乳化法では分散相液を再現よくかつ均一粒子径に分散させることが困難である以下の領域においてSPG膜乳化法ではさらにその効果を発揮する。

①大粒子径で均一なエマルション調製。

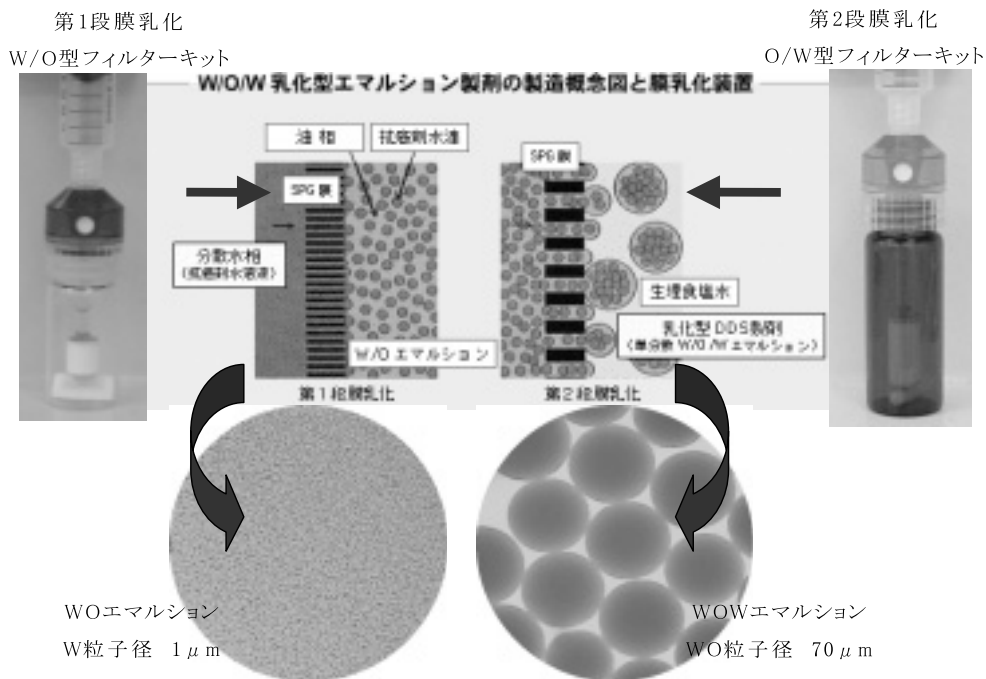


図7 SPG 膜乳化による DDS 療法用 W/O/W 乳化型製剤の調製概略

②ほぼ100%高濃度で内封されるW/O/Wのような多重エマルジョン調製。

ここで上②においては、従来乳化法では内水相の封入は、偶然に頼っており内封率もゼロや高々30%に過ぎない³⁾。

図7に、DDS療法で注目されているSPG膜乳化によるW/O/Wエマルジョン調製の概略を紹介する。これは、肝細胞癌治療を目的とした抗癌剤を内封するW/O/Wエマルジョン調製法であり、1991年当時、宮崎医科大学の提案から始まった。現在これまで1000例近い肝臓癌患者への臨床応用を経て、副作用も少なく「原発部位が数十箇所以上に及ぶ多発性肝癌に極めて有効である」「10cm以上の末期の巨大肝癌に対しても著明な治療効果が認められる」などの臨床効果が得られている。これは、W/O/Wエマルジョン製剤が肝癌部位に選択的に沈着することや製剤設計のターゲティングの精度の高さが役割を果たしている³⁾。

SPG膜乳化については、最近、液体金属を分散相としたハンダ微粒子量産の実用化に成功

し、世界展開を目指す企業が現れている。

3-2 SPG 膜乳化装置

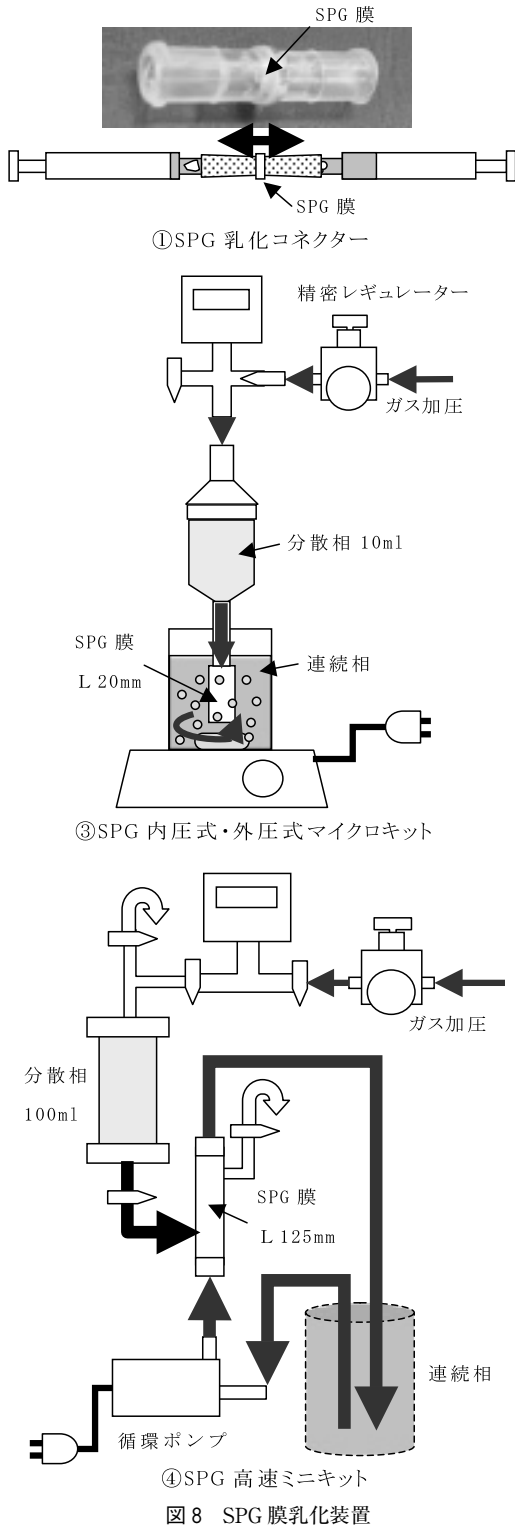
SPG膜乳化を行う乳化装置を以下①～④と図8に紹介する。これはSPG膜乳化法を実施する最も基本的な実験装置であり、数ml調製可能なハンディタイプから数L中量調製可能なベンチスケールの装置を標準化している。

- ①SPG 乳化コネクター
- ②SPG フィルターキット (図7中)
- ③SPG 内圧式・外圧式マイクロキット
- ④SPG 高速ミニキット

もちろん、例えばタンク容量5リットル、SPG膜長250mm×5本束式など特別仕様も製作可能である。

3-3 ほか SPG 膜応用の可能性

SPG膜素材を利用した応用技術としてSPGバブリング法、SPGろ過法、耐熱600℃という特徴を利用したSPG熱殺菌フィルター、SPG比表面積を利用したセンサーなどSPG電



器材料などへの応用可能性は広範である。

現在も SPG 膜の利用は、基礎研究として用いられていることのほうが多いが、今日、実用として SPG 膜乳化の生産ライン導入に近い企業が数社現れている。このように今後 SPG の実用化企業が徐々に増えてくる可能性があり、SPG 製造の出発点である基礎ガラス管の精度向上と歩留まり改善、原価低減を目標として、“ガラス管手引き”による製法から“機械引き量産”法を導入する時期に近づいていることが感じられる。SPG は、基礎のガラス形状加工ができれば、細孔径にも因るがガラス肉厚 1 mm 以下で多孔質化することが可能である。最近広板の SPG 膜の要望も多い。

4. まとめ

SPG の利用分野は、SPG 膜乳化技術だけでも特定の分野に限定されず広範囲の業界で利用される可能性がある。特に SPG 膜乳化の生産ラインへの導入は、“新規”のみに限らず、利用法によっては現状ラインの不具合を補足する目的で既存法の“後付け”でもその効果は十分発揮できると考える。

現在 SPG 膜乳化の実生産への導入に成功している企業は、SPG の特徴を旨く引き出し、各ユーザーの使用目的に合った使い方（使用条件、装置システムなど）を“独自で見出す”ことで付加価値の高い商品として実用化に成功している。

参考文献

- 1) 中島忠夫, 「SPG 技術の歴史と最近の進歩: その回想と展望」第 38 回 SPG 国際フォーラム講演要旨集, 63-66, (2002)
- 2) 中島忠夫, 清水正高, 「火山ガラスを原料にした多孔質ガラス (SPG) の製造と利用」SPG 研究論文集, 3-9, (1989)
- 3) 中島忠夫, 「W/O/W エマルジョン製剤の動注化学療法向けドラッグデリバリーシステムへの応用と課題」, 膜 MEMBRANE Vol. 29 : No. 2