

CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂系ガラスによる 多孔質ガラス (SPG) の調製と利用

宮崎県工業試験場 中島 忠夫

Preparation of Shirasu Porous Glass (SPG) from CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ system and its applications

Tadao Nakashima

Department of Chemistry, Industrial Research
Institute of Miyazaki Prefecture

1. はじめに

多孔質ガラスはもともと米国のコーニング・ガラス社が石英ガラスに代わる高ケイ酸ガラスを開発する過程でその中間生成物として生まれたものであった。しかし近年中間生成物である多孔質シリカガラス（以下PSGで表す）を単に高ケイ酸質ガラスの前駆体として用いるのではなく、多孔質ガラスが持っている独特の多孔構造と化学的性質を利用して機能性ガラスとして積極的に発展させることが試みられている。これに対して著者らは南九州に豊富な火山噴出物のシラスガラスを原料にして、新しい多孔質ガラスShirasu Porous Glass（以下SPGで表す）を開発した。このガラスはCaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂系基礎ガラスの液/液マイクロ相分離を利用している点で他の多孔質ガラスと異なる。本報ではこれらカルシウムアルミノホウケイ酸塩ガラスから得られる多孔質ガラスの製造方法とその特徴を述べ、最近のいくつかの利用法を紹介する。

2. SPGの製造方法

SPGの製造工程の流れをFig. 1に簡単に示す。シラスにまず石灰とホウ酸を加え1300℃で溶融して多孔質ガラスの母体となる基礎ガラスを合成する。これを素材の最終的な使用目的に合わせて成形した後、熱処理するとガラスの組織が変化して原

料のCaOとB₂O₃が遊離する現象すなわち分相が発生する。この相は酸に溶けやすいので熱処理物を酸で処理した時、これが溶出して微細な細孔を無

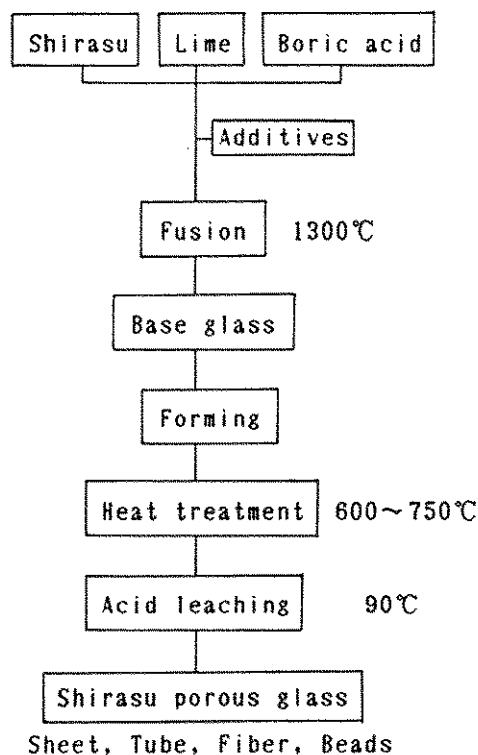


Fig. 1. Preparation of Shirasu Porous Glass (SPG).

数に有する多孔質ガラスができる。基本的な工程はPSGの場合と同じであるが、基礎ガラスの化学組成が違うために熔融温度や熱処理の温度が異なっている。すなわち前者がCaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂系ガラスを基礎にしているのに対し、後者ではNa₂O-B₂O₃-SiO₂系ガラスを用いる。このため例えば熱処理の温度が両者で約100℃のずれが見られ、生成する多孔質ガラスの組成や性質もかなり違う。SPGの場合、シラスはSiO₂とAl₂O₃の供給源と見なされるが、天然物であるためTable 1に示すようにFe₂O₃などが不純物として混入することは避けられない。不純物の混入を望まないときはシラスをケイ砂やアルミナに代替する。しかし多くの場合、シラスを原料として利用するのは次の理由による。①Fe₂O₃は酸溶出の指標となる。②天然ガラスであるためガラス化反応が速く、基礎ガラスの調整が容易である。③不純物は酸処理で溶出するので無視できる。④安価でしかも無尽蔵である。CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂系ガラスの分相域はCaO10～20%、Al₂O₃5～15%、B₂O₃10～25%及びSiO₂45～60%の範囲に存在する。このほか、基礎ガラスの形成性を改善したり分相速度を調整するため、ソーダ灰やMgOを添加物として加えることがある。基礎ガラスの化学組成の代表的事例をTable 1に示す。熱処理は600ないし750℃の範囲の温度で十数時間から数十時間かけて行う。短時間の熱処理は分相むらを生じやすいので一般に得策ではないが、熔融した基礎ガラスを空冷せずにあらかじめ加熱された窒化ホウ素製の鑄型に流し込み、熱処理を行なうと分相時間を大幅に短縮できる。熱処理の条件

の中でその温度と時間は多孔質ガラスの細孔の大きさを決める重要なファクターでこれらの間には次のような関係が存在することが明らかになった。

①熱処理温度を一定にして時間を変えた時

$$r = At^{1/2} - B \quad (1)$$

②処理時間を一定にして温度を変えたとき

$$\ln r = -E / 2RT + C \quad (2)$$

ただし、rは平均細孔半径、tは熱処理時間、Tは熱処理温度、Eは見掛けの活性化エネルギーで約140 kcal/mol、Rは気体定数、A、B及びCは基礎ガラスの組成によって決まる定数。

分相ガラスの酸処理によって得られたSPGの化学組成は、シリカの含有量はPSGほど高くはなく、むしろAl₂O₃やB₂O₃の量が多い。基礎ガラスと比較するとB₂O₃とCaOの割合が著しく減少して、SiO₂とAl₂O₃が逆に増加している。このことから相分離はアルミノケイ酸塩ガラスとカルシウムホウ酸塩ガラスの間に生じていると解釈される。しかしPSGの場合と違ってSPGの骨格にはまだB₂O₃とアルカリ成分が残っており、これらの変化はそれほど単純でないようである。

3. SPGの性質

1) 物理的性質

SPGの特徴で最も重要な性質はその独特の細孔構造にあると言っても良く、これが強度などの機械的な性質とも密接に関係している。電子顕微鏡写真と水銀圧入式ポロシメーターで求めた細孔分布をFig. 2に示す。SPGの構造はよく制御されたほとんど一定の細孔が絡み合っていてできている。SPGの細孔制御は数nmから10μmの幅広い範囲で行うことができる。PSGと比較すると、サブミクロンからミクロン域で制御することができ細孔径が一般に大きい。このようなSPGの種々の物理的な性質をTable 2に示した。機械的強度はパイプ状のサンプルで測定されたものであるが、同程度の気孔率を有する他のセラミックス多孔質材料よりも高い。これは細孔の分布にむらが少なく精密な細孔制御が行われるため荷重の応力集中が起りにくいこと、セラミックスでは欠陥の多い粒界によって骨格粒子がつながっているのにガラスは連続した網目構造から構成されていることによると考えられ

Table 1 Chemical Compositions of Shirasu, Base Glass and SPG.

Component	Shirasu	Base glass	SPG
SiO ₂	72.51	49.28	69.41wt%
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
lg. loss	4.54	—	—
Total	100.11	100.00	99.99

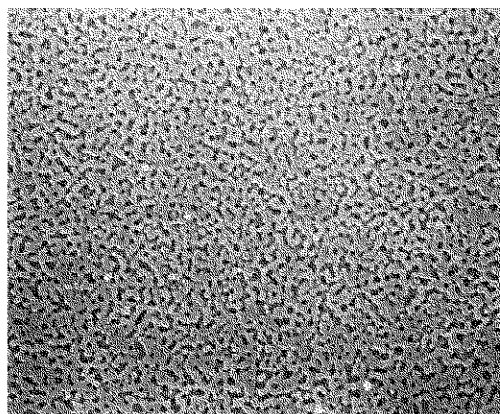
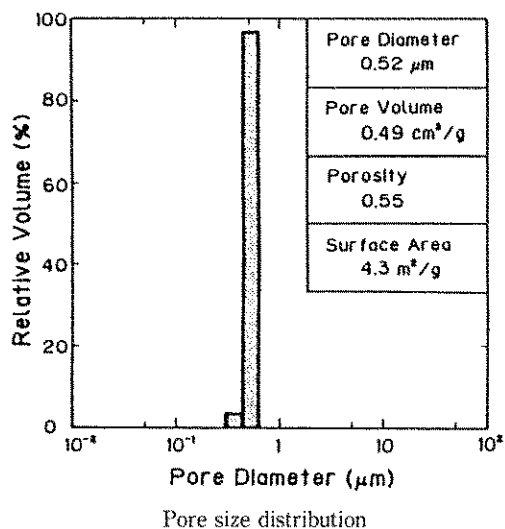


Fig. 2. Microstructure of SPG.
White bar represents 10 μ m.

る。Fig. 3は細孔径を異にする2種類のSPGについて気孔率を変えて圧縮強度を測定した結果である。SPGの強度は細孔の大きさには関係なく下記の関係で表現されることが明らかになった。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-2.85P) \quad (3)$$

ただし、 σ は気孔率Pのときの圧縮強度、 σ_0 はP=0の圧縮強度。

2) 化学的性質

従来のPSGでは耐水性や耐アルカリ性に問題があることがしばしば指摘される。この点を改善するために、基礎ガラスにあらかじめ少量のTiO₂やZrO₂を添加すること及び多孔質ガラスをAlCl₃で処理することなどが試みられている。これに対してSPGは10%を超える多量のAl₂O₃を含んでいるので、材料自体すでに耐水性や耐アルカリ性を保持していると予想される。耐水性に関する実験の結果ではSPGはSiO₂の溶出が認められたもののPSGに比較してわずかな量にとどまった。Na₂Oに至ってはほとんど無視できるもので耐水性が高いことが明らかになった。アルカリに対しても同様の高い耐性が認められた。この性質はSPGの製造で酸処理物を0.5NのNaOH溶液に浸せきすることによって細孔に残留するコロイダルシリカを除去するため利用される。

4. SPGの利用

多孔質ガラスはセラミック多孔体と違って円筒型の細孔でできているので細孔の内部の目詰りが起こりにくく分離膜に適した構造を有している。限外ろ過や精密ろ過などの高精度ろ過分野では既に有機高分子系の分離膜が知られているが、SPGは耐久性や機械的強度、耐熱性及び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場合の膜材料として実用化が期待さ

Table 2 Physical Properties of SPG Article

Pore size	200~10,000 nm	Porosity	50~60 %
Pore volume	0.4~0.6 cm ³ /g	Specific surface area	0.2~8.0 m ² /g
True specific gravity	2.5	Thermal expansion coefficient	60×10 ⁻⁷ /deg
Refractoriness	600 °C	Compressive strength	2000~3000 kg/cm ²
Bending strength	710~840 kg/cm ²	Diametral ring compression strength	440~710 kg/cm ²

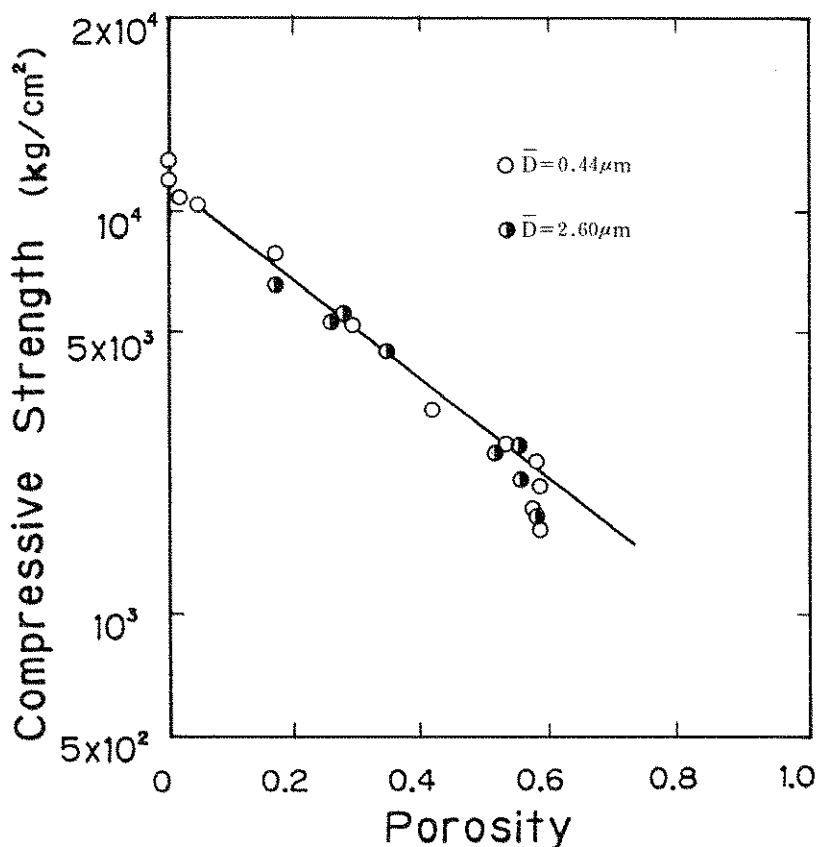


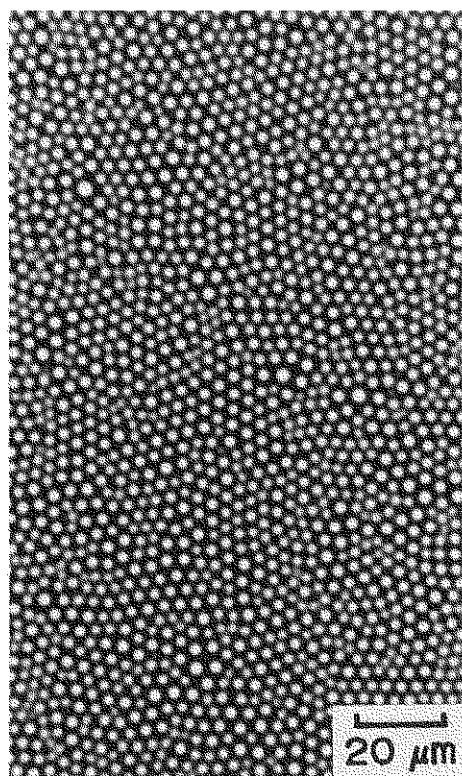
Fig. 3. Compressive Strength vs. Porosity

れる。これまでの実験から酒類に含まれる油性成分の除去や食酢のオリの除去及び放電加工液の再生に効果があることが見出された。またSPGの表面の顕著な吸着力と精密に制御できる細孔を利用してHPLCなどクロマト用の充填剤に用いることも行われている。これに対してSPGの表面に化学的な処理を施し、新たな機能を付加する試みもある。すなわち100 μm 前後のSPGの微小球にゼラチンを吸着させこれをグルタルアルデヒドにより架橋処理して組織の培養のマイクロキャリアとして使用したところ、増殖速度が増加したのみならず繰返し使用も可能となった。また固定化酵素やペプチド合成用担体に応用した例もある。最近になって著者らはSPG膜を単分散系エマルションの製造に応用することを検討している。この方法によればSPG膜を介して分散相となるべき液体を連続相となるべき液体の中に圧入することによって粒子径

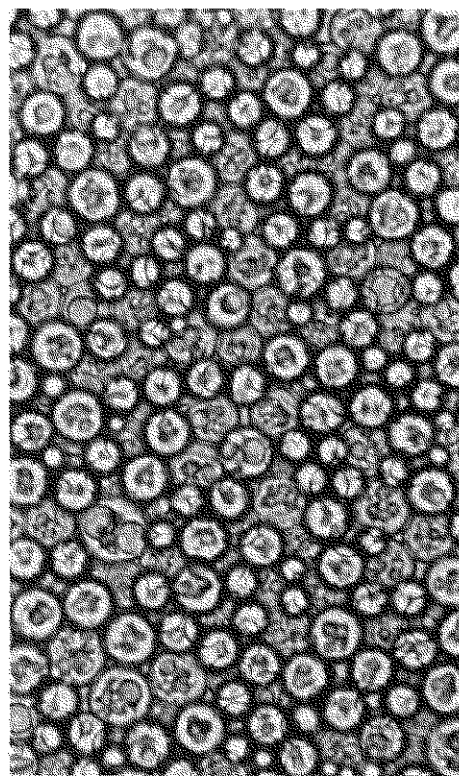
の良く揃った単分散系のエマルションを容易に調製することができる。粒子の大きさは調製に使用した膜の細孔の大きさに対応するから細孔径を異にする種々の膜を利用することにより粒子径の違ういろいろなエマルションが設計される。これらの方法によって造られたエマルションの顕微鏡写真をFig. 4に示した。SPG膜を利用したエマルションの粒子設計は膜の特徴がよく生かされており、液液抽出や乳化重合など幅広い分野で応用することが期待される。

5. むすび

著者らは南九州に豊富に存在するシラスガラスを主要な原料にして合成した $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスに安定した分相域を見だし、これをもとにして多孔質ガラスを調製した。この多孔質ガラスは従来のコーニング法のそれと異なり、シリ



O/W type emulsion



W/O/W type emulsion

Fig. 4. Micrograph of Monodispersed Emulsion.

カ含量は少なく、代わって Al_2O_3 及び B_2O_3 などがかなり含まれ、また細孔径が比較的大きくサブミクロンからミクロン域に達するなどの特徴を有することが分った。SPGの製法と性質、用途などを紹介したが、今後の課題は多孔質ガラスの特徴を生かした新たな用途をどこまで広げられるかにかかっている。

〔筆者紹介〕



中島 忠夫(なかしま ただお)
昭和42年3月宮崎大学工学部
工業化学科卒業 同年宮崎県
工業試験場に入所 現在同場
特別研究員兼化学部開発化学
科長 趣味 登山とテニス

Abstract

Microporous glass material was prepared by making use of phase separation in immiscibility region of a glass of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. Because of their uniformly controlled pores, possibility of designing the pore size in the range of submicron to micron and high chemical durability, various applications of the material were expected in advanced technology. Developments of novel separation membrane system and design of particles in emulsions by means of the porous glass were carried out.