

## (II) 分相法ポーラスガラス－1979年の技術突破

### (イノベーション)と分離基材としての応用－

株式会社 奥村坩堝製造所 研究室 主任 池端 潤一  
代表取締役社長 多田 嘉宏

連絡先：okumurarutubo@okumurarutubo.co.jp

株式会社 ミカサナノテクノ 代表取締役社長 長澤 浩 (理学博士)

連絡先：http://www.mikasa.co.jp/nano/index.html

機能性材料としての、分相法ポーラスガラスは細孔の制御性や制御範囲、細孔構造等の特徴を生かして、他の分離基材と異なり、独特の特性を発揮できる。

前回、分相法ポーラスガラスの開発の歴史を簡単に述べたが、長い期間、実際の分相法ポーラスガラスは細孔の制御性を得ることが難しく、そのため単なる石英ガラス質の多孔体として、初期のメサ型トランジスタの乾燥剤など、現在のシリカゲルと何等変わらないものでしかなかった。これが、長い研究開発の断絶を招き、実際現在でもそのように思われている所が多い。筆者らは、この閉塞状況が継続していた1979年に、研究の大きな突破口を見出し、それまで不可能であった、成型体における骨格構造物の作成に成功した。これは、角砂糖の中に堆積した白砂糖を溶かしだすような作業であり、現時点においてもそのノウハウの難しさは変わらないが、一度その方法を確立したことにより、新しいタイプの真の「Controlled Porous Glass」が作成できた。

今回は、この新しいタイプの分相法ポーラスガラスを得られた技術突破の概略とこれによって得られた分相法ポーラスガラスの分離機能について、主に我々が係わった興味深い事例を報告する。

#### 1、分相法ポーラスガラスにおける技術突破：Innovation

##### (1) 1979年当初時点の分相法ポーラスガラス研究の状況

1880年代から1890年年代にフリードリッヒ・オットー・ショットによって開発された硼酸珪素ガラスは、低い膨張係数、優れた耐薬品性から、紀元前より使われていたガラス素材、「ソーダ石灰ガラス」「鉛ガラス」と並び、特に理化学ガラスとして科学技術の発展に大きな寄与を果たしたものと考えられる。(1893年にデュラン(Duran)のブランド名で販売された。)

しかしながら、通常非常に優れた化学耐性を持つ硼酸珪素ガラスにおいて、突然、化学耐性が低くなり、

且つ膨張係数が高くなるなどの「ソーダライムガラス」では起こりにくい異常現象が見られ、これが「ホウ酸異常」と言われていた。

コーニング社の H.P.Hood らが、このホウ酸異常現象に着目し、この現象を利用して作成が困難な石英ガラス類似ガラスを作成することに成功し、1934 年に特許を出願し、バイコールガラスの名前で製品化することに成功した。その中間体としてバイコール (VYCOR® 7930) が、作成された。(なお、VYCOR® glass は、一連の石英ガラス類似ガラスの商標であり、多孔質ガラスを指すものでないことに注意しなければならない。)

この分相法ポーラスガラス (VYCOR® 7930) は、理論的には細孔径がコントロールできることが期待され、実際、理論的には各種の細孔構造が得られるはずであったが、実際に得られるポーラスガラスは、基本的には細孔径 4nm として報告されるものしか供給されず、コーニング社は、強制的にアルカリ処理によって作成された Granule type(砂状)の材料に「CPG」: Controlled Porous Glass という名前をつけて当時勃興期であった液体クロマトグラフ充填材や、酵素の固定基材として供給され評価され、一定の地歩を固めていたが品質の不安定さや対抗品であるシリカゲルの品質向上に伴い、徐々に姿を消していった。

これが、前回述べた、「1945 年から 1960 年にかけて、ポーラスガラスは、その特性が色々なものに使えろと考えられ、多数のグループにより基礎から応用の研究がなされたが、1970 年頃を境に研究開発がほとんど止まった」の実情であった。

しかしながら、もし成型体 (パイプ、板・等) で真に細孔径が制御できれば、例えば C1 化学向けガス分離や、ウラン濃縮等にも使える素材になると考えられていた。

当時既に世界各国での本材料への研究が停滞していた中で、国内においては、大阪工業試験所 (現・産業技術総合研究所・関西支部) において、江口らが独自の研究により、一定の分相法ポーラスガラスを作成する基礎技術を確認していたが、他と同じく成型物での 4nm を超える細孔を持つ材料が得られない状況であった。

## (2) 1979 年のセレンディビティーとイノベーション

技術突破には、二つの方法があると考えられる。例えば、近年セルンで実施されて先日ヒッグス粒子をほぼ発見したように、力技で、理論から追い詰めて技術突破を行う、ある意味では王道である「ブレイク・スルー: Breakthrough」と言われる手法である。この方法は、山岳地帯に道を作るのに山を切り崩して作るように研究の納期推論が立つが、コストは膨大になる。それに対し、「イノベーション: Innovation」の手法は、壁を突破しようとしていたら、隣にドアを見つけるように、従来と全く異なるアプローチで問題を解決することであり、真空管がトランジスタに変わったように時代を大きく変える力があるが、イノベーションには、セレンディビティー: 偶然の出会いが必要であるが、偶然は偶然であり、従ってイノベーションは計算できないが、「チャンスは準備された心に降り立つ」(パスツールの言葉) が効く世界ではある。

1979 年、学部学生の卒業研究生として、大阪工業試験所において、江口清久博士の指導下で筆者の一人である長澤が出会ったのは、まさに、このセレンディビティーであった。

「導電性高分子の発見と開発」の白川英樹筑波大名誉教授の際に起

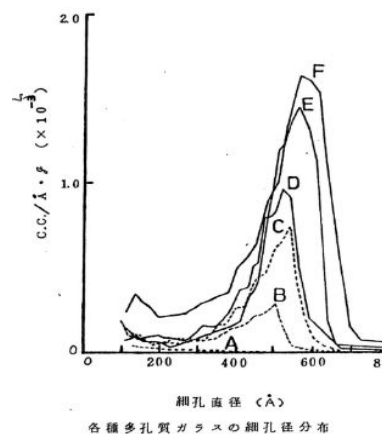


Fig.1 A: 従来型 PG: 孔が無い  
B~F: 新規 PG  
サンプル: 5mm棒状

こったのとある意味似ている常識を外れた条件によるケミカル処理により、50nm の細孔を持つ棒状の分相法ポーラスガラスを作成することに成功した。この仕事は、学部学生の卒業研究でありながら、次の年の学会発表に繋がる大きな仕事になった。1)

(Fig.1 は、それまでのマクロ領域：500 オングストローム領域に無かった細孔(サンプル A) が、条件により拡大しているのがわかる。)

この件については、「単に運が良かっただけだ。」等と言う人間も多数いたが、まさにコロンブスの卵であって、この発見は、それ以降の分相法ポーラスガラスを大きく変える発見であったと自負している。

しかしながら、この研究は、その内容が主にノウハウに属するため、論文になりにくく、時期的にも学会への一度の発表と一論文になっただけなので、あまり知られることが無く、トレースされることも少なかったため、現在に至ってもあまり知られてはいない。2)

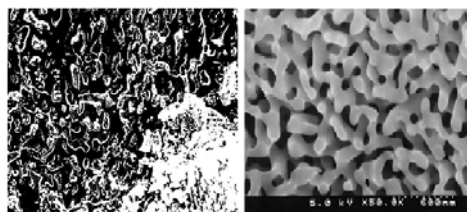


Fig.2 従来型ポーラスガラスと新型ポーラスガラスの違い

従来型は、細孔内にゲルが詰まっているのがわかる。

(写真は一部ゲル除去品、実際のゲル堆積品は緻密で写真撮影が出来ない) 新型は、骨格構造が明瞭に出ており、ゲル堆積が無い。単に孔が開いているだけの違いではない事は明白

### (3) 新タイプの分相法ポーラスガラスと、それまでの分相法ポーラスガラスの違い

この成果が示したのは、これまで得られなかった、パイプ状ポーラスガラスが作成できる事だけではなかった。

その後現れた、SPG (シラスポーラスガラス) や耐水性に優れた抗アルカリ型ポーラスガラス：GPG (ジルコニアシリケートタイプ) ガラスもゲルの正体が明瞭になったため、マクロポアのポーラスガラスが作成できた。つまり、この発見が無ければ出来なかった。要するに、ライト兄弟のライトフライヤーワンは、ジェット戦闘機と似ても似つかないが、まずは動力を用いて飛んで見せるのが大事だった様なものだ。

この研究が明らかにしたことは、それまでのポーラスガラスの製造過程図と我々が描いたポーラスガラスの製造過程図の差に明確に現れており、我々はポーラスガラスに二つの段階、細孔内のゲルが充満した状態(A)と骨格構造(B)が存在することを明記している。

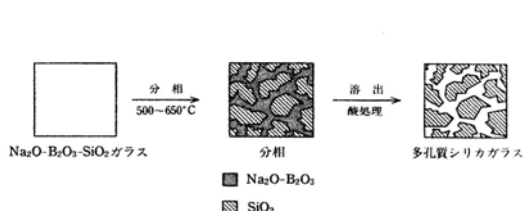


図 16・1 多孔質ガラスの製造法 (Corning 社)

Fig.3 従来型 PG 製造過程説明図

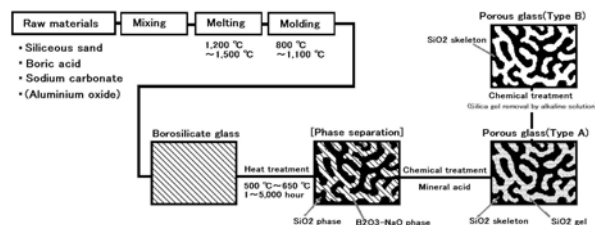


Fig.4 我々の主張する PG 製造過程図

Fig.3 は日本化学会編：コロイド化学 第一巻より、

Fig.4 は「表面 Vol.25No.3(1987) (総説) 江口清久 多孔質ガラスの作り方、使い方」より、(原図作成：長澤)

また、大きなポイントとしてこのイノベーションで初めて理想的なポーラスガラス像が見えたことがあげられ、これにより先にあげていた、Granule type(砂状)のポーラスガラス材料の品質が桁違いに向上できた。即ち真の「CPG」が作成できたことになる。

このイノベーションを機に作成された各種細孔径のポーラスガラスは、相似形の構造を持ち、安定な多孔構造を有している。

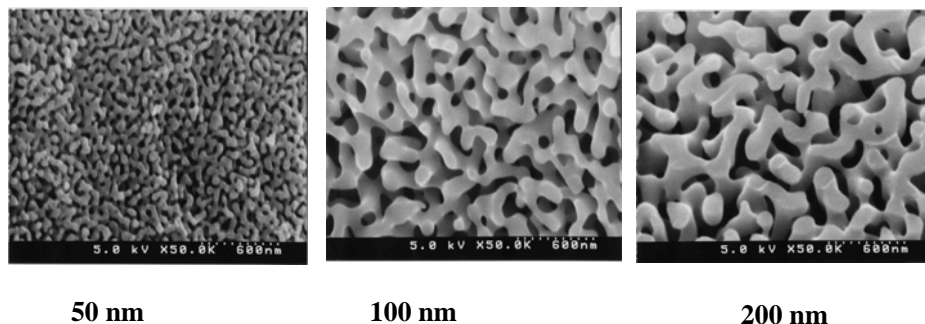


Fig.5 正確に細孔をコントロールされたポーラスガラス (SEM 像 等倍)  
(北陸先端大学院大学 ; 塚原 教授提供)

## 2、分相法ポーラスガラスの分離基材としての応用

前項で述べた真に細孔径の制御できたポーラスガラスは、コントロールされた新しいポーラスガラス素材を用いることにより、これまで幾つかの利用法が検討された。

ここでは、その中で筆者が対応したものを中心に、適応されたものを簡単に紹介する。

### (1) 膜分離基材

(水系分離基材)

[海水中の炭素の存在状態の分析]

- ・海水中に炭酸イオンとして溶解しているもの : 10nm ・ PG パス
- ・プランクトン等、微生物・生物として存在 : 100nm 以上トラップ
- ・有機物等 : 中間保持物 (50nm 上下で高分子量物と低分子量を分画)

地球圏での炭素大循環分析の一環、これに PG フィルターを用いることでバックグラウンドの無い精密分析が出来た。(炭素を含まない限外ろ過膜・精密ろ過膜としての使用)

(地球温暖化の正確な評価には、炭素の循環分析が欠かせない。そのための精密分離基材として、ポーラスガラスは高い価値を持っていることは判明した。実際、同様の研究で有機膜ろ過を用いているグループでは、海水を 5000L 通液してバックグラウンドを減少させたのに対し我々は 100ml で、正確なデータを得た。) 3)

(ガス分離基材)

[C1 化学における水素分離濃縮膜]

- ・高温状態の水成ガス中の水素濃度濃縮等

分離モードとして、透過速度差を用いるので濃縮率は悪いが高速で処理速度が速い。

江口(大工試)・竹友(新日鉄)らの結果から最適細孔径が有ることが示唆されている。4), 5)

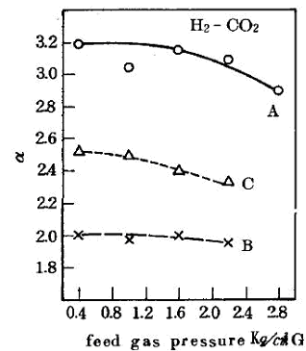


Fig.6 The effect of pore diameter distribution

3種のPGで水素/一酸化炭素の分離係数が異なる

(2) クロマトグラフ用充填材

[HPLC 向け充填材応用]

- ・細孔径を厳密に制御できることで、保持時間制御が正確に出来、且つロット間変動が僅少となった。
- ・細孔径の大きなカラムでは時間当り理論段数が高く、高速・高分解能カラムが実現できることがわかった。
- ・素材の耐薬品性が高いため、トリスバッファ等、弱アルカリ領域での分離が行える。
- ・酸性領域でもシリカゲルより耐酸性が高いため、有機溶媒保護なしで低PH下での分離が行える。
- ・ワイドポア領域で、充填材強度が高いため、特性劣化が無い。
- ・100nm、200nmでは、より高分子量のペプチド、蛋白の分離が良好になる。
- ・サイズ排除クロマトグラフィ(SEC)カラム充填材として、良好な分子量認識機能が認められた。

(上記内容は、文献 6)-15)に記載)

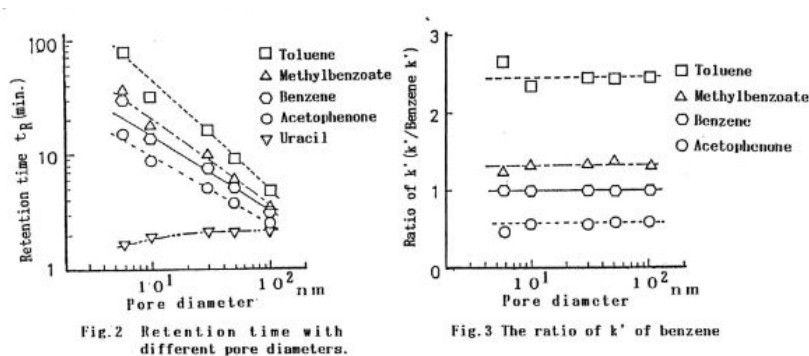


Fig.7 細孔径の違いとリテンションタイムの変化(左)、その際の分離プロファイル変化の無いことの確認

また、この領域では、ポーラスガラスを用いて次のような事も実現できた。

[電解カラムを用いた電気化学クロマトグラフィー]

- ・ポーラスガラスを電解隔膜としてカラム外壁にし、内部の導電性充填材と外部電極間の電位差により、各種イオンを分離することに成功した。

#### [ガラス・モノリスカラムの作成]

・ポーラスガラスの円柱カラム状フィルターをモノリシックなカラムとして分離基材として提案、この発表が、モノリスカラムの命名となった。(メルク社で実用化されているゾルゲル法モノリスカラムとは異なる。ゾル・ゲル型モノリスは、当時「シリカロッドカラム」の名称で、全く同じ学会にて発表された。クロマト業界において用いられる「モノリスカラム」は、筆者が PG カラムにおいて、名つけ親；ゴッドファーザーとなっている。) 17), 18)

#### [ポーラスガラスガードフィルターの発明]

・上記モノリスカラムは、ガードカラムとして高度な性能を発揮した。  
通常のパックドのショートカラム型ガードカラムは、圧力損失が大きく、また、バンドを広げてしまう。これに対し、本ガードフィルターは段数劣化が無く、圧力損失も無い特性がある。このため、特にゴミ汚れに弱い、ハイスループットを目的とした微粒子型カラムに於いては設置が必須であると判断された。本品は、実際に住化分析センターと、東ソー、ダイソーに於いて販売されている。

#### [固体吸着材・担体としての PG 利用]

ポーラスガラス細孔内に固体吸着材としての酸化鉛 (HLD) を担持させることにより、イオンクロマトグラフ分離基材として応用した。PG の機械的特性を利用し担持させることで各種固体吸着材をクロマトグラフ担体として利用が可能であるとの示唆を得た。20), 21)

以上、分離基材としてのポーラスガラスの振る舞いを検討したが、これらは、ゲル堆積型では出来ない特性であった。

今回は、このポーラスガラス特性が、大いに発揮された領域、バイオ素材としての、

- (1) 核酸合成担体素材とプローブ・オン・キャリア型 DNA チップ
  - (2) バイオコントロール素材として、バクテリア直接顕微法素材
- について、報告する。

#### 文 献

- 1) 高ケイ酸多孔質ガラスにおける高分散シリカの析出と酸処理条件の関係 江口 清久・田中 博史・栄西 俊彦・長澤 浩; 窯業協会年会 昭和55年 (1980)
- 2) H.Tanaka, T.Yazawa, K.Eguchi, H.Nagasawa, N.Matuda. and T.Einishi, *Journal of Non-Crystalline Solids* 65 p301-309, (1984)
- 3) 多孔質ガラ分離膜を用いた海洋中の炭素の分離と分析:伊藤 博・中村勝雄・長澤 浩・鈴木 款;分析化学会第47年会 (1998)
- 4) 多孔質ガラス膜による水素濃縮分離法;竹友 栄治. 江口 清久; 日本鉄鋼協会第106回講演大会)p160,(1983)
- 5) ポリスルホンをベースとする有機非多孔質膜及びシリカ系多孔質膜の製造方法; 東洋紡・研究グループ; シーワン化学成果発表会-予稿集-p189-194
- 6) Effects of pore size on the retention time of octadecyl silanized porous glass in high performance liquid chromatography. Hiroshi.Nagasawa, Yonezo Matumoto, Naobumi Oi, Sigeru Yokoyama, Tetsuo Yazawa, Hiroshi Tanaka and Kiyoshi Eguchi *Analytical science* Vol.7 Supplement p181-182 (1991)

- 7) 多孔質ガラス HPLC 充填剤の表面修飾と保持特性 長澤 浩・古屋 弘幸・横山 茂・松本 米蔵・大井 尚文・矢澤 哲夫・田中 博史・江口 清久;第5 3 回分析化学討論会講演要旨集 P476-477(1992)
- 8) 多孔質ガラス HPLC 充填剤の表面修飾 長澤 浩・古屋 弘幸・横山 茂・松本 米蔵・大井 尚文・矢澤 哲夫・田中 博史・江口 清久分析化学会第4 0 年会要旨集
- 9) 細孔径の異なる多孔質ガラス ODS 化カラムによる蛋白質の分離 松本 米蔵・久保田 真奈美・大井 尚文・長澤 浩・江口 清久;第3 4 回液体クロマトグラフィー研究会要旨集 P35-39 (1991)
- 10) ODS 化多孔質ガラスの HPLC 充填剤としての基本特性 長澤・松本・大井・矢澤・田中・江口;第5 1 回分析化学討論会要旨集 P421 (1990)
- 11) ODS 化多孔質ガラス HPLC 充填剤の機械的強度と化学的安定性 第7 回液体クロマトグラフィー春期討論会要旨集 P73-74 (1990) 長澤 浩・松本 米蔵・大井 尚文・矢澤 哲夫・田中 博史・江口 清久
- 12) ODS 化多孔質ガラス HPLC 充填剤の理論段数と流速、細孔直径の関係 長澤 浩・松本 米蔵・大井 尚文・矢澤 哲夫・田中 博史・江口 清久; 分析化学会第3 9 年会要旨集 P87 (1990)
- 13) 多孔質ガラス HPLC 充填剤の基礎的性質 長澤 浩・松本 米蔵・矢澤 哲夫・田中博史・江口 清久;第3 3 回液体クロマトグラフィー研究会要旨集 P39-43 (1990)
- 14) ODS 化多孔質ガラスを用いる HPLC によるペプチド・タンパク質の分離 松本 米蔵・久保田 真奈美・大井 尚文・長澤 浩・田中 博史・江口 清久 第1 回クロマトグラフィー科学会要旨集 P44-45 (1990)
- 15) 各種多孔質ガラス HPLC 充填剤の溶離液組成と保持特性 長澤 浩・古屋 弘幸・横山 茂・松本 米蔵・大井 尚文・矢澤 哲夫・田中 博史・江口 清久;分析化学会第4 1 年会 要旨集 P400 (1992)
- 16) 導電性固定相を用いる電気化学的イオン分離法の開発 II 長岡 勉・藤本 倫生・中尾 秀信・角野 浩二・小倉 興太郎・長澤 浩;分析化学会第4 1 年会 要旨集 P299 (1992)
- 17) 固体の ODS 化多孔質ガラスを用いる HPLC 分離 長澤 浩・古屋 弘幸・松本 米蔵・大井 尚文;第4 回クロマトグラフィー科学会要旨集 P44-45 (1993)
- 18) モノリス型カラムを用いる HPLC 分離 長澤 浩 *Chromatography*, Vol.17, No.2 76(1996)
- 19) 多孔質ガラスを用いた HPLC 用ラインフィルターの開発 - PG-ガードフィルターの特性 - ;長澤 浩・古屋 弘幸・松本 米蔵・梅原 一宏・大井 尚文 分離科学関連研究懇談会連合発表会講演要旨集 P119-120(1993)
- 20) 固体吸着剤 - 多孔質ガラスカラムを用いる金属イオン分離の試み 河野 宏彰、長澤 浩 *Chromatography*, Vol.19, No.2 76(1998)
- 21) 酸化鉛 (IV) 水和物修飾多孔質ガラス充填剤による金属イオンのクロマトグラフィー;河野 宏彰、中許 昌美、長澤 浩; 日本分析化学会第4 6 年会講演要旨集 P3(1997)

#### 参考文献

- 1) H.P.Hood and M.E.Nordberg: USP 216744 (1938)
- 2) 江口清久, “ポーラスガラスの利用” 日本金属学会会報, 第23 卷, 第12 号, pp. 989-995 (1984)
- 3) 江口清久, “多孔質ガラスの作り方、使い方” 表面, Vol. 25, No. 3, pp. 184-194 (1987)