

シラスバルーン沈降物を活用したカプセル化技術および徐放化技術の開発

増永卓朗*, 塚本翔悟**, 袖山研一*

Development of Capsulation and Sustained-Release Techniques Utilizing Shirasu Balloon Sediment

Takuro MASUNAGA, Syogo TSUKAMOTO and Ken'ichi SODEYAMA

高品質シラスバルーンの選別の際に廃棄・処分されるシラスバルーン沈降物の有価物化を目的として、機能化材料や化学物質を含浸することによるカプセル化技術や徐放化技術の基礎的な検討を行った。溶液の含浸前にシラスバルーンを予備脱気することで効率的に溶液を含浸できた。水選別の沈降時間別に含浸率を比較し、カプセルに適したシラスバルーン沈降物の選別条件がわかった。アルギン酸ゲルによる被覆により短時間の水中での徐放性が向上した。

Keyword : シラスバルーン, 機能化, 含浸, カプセル, 徐放化

1. 緒言

シラスバルーンは低かさ比重や低熱伝導率を特徴としており、軽量化や断熱性の向上を目的とした充填材に用いられている¹⁾。

火山噴出物であるシラスに含まれる火山ガラスを焼成発泡することによりシラスバルーンを得られる¹⁾が、一般的な製品には発泡が不十分なものや開気孔を持ったものが混入している。製造メーカーは水分離により閉気孔シラスバルーンのみを選別して高性能品として販売している。しかし選別により除去された未発泡や開気孔のあるシラスバルーン沈降物は利用用途がなく、処理料を支払ったうえで廃棄されている。この処理料は製造メーカーの負担となっており、沈降物の有効活用法の開発が求められている。

シラスバルーン沈降物の中には、球状の形は保ちつつも、開気孔を持ち内部の多孔質構造が露出しているものが多く存在している。これらの内部に機能性材料や化学物質のような有用な物質を入れることで機能性カプセルや徐放性材料として利用でき、シラスバルーン沈降物の高付加価値化が達成できる。

そこで、本研究では未利用資源であるシラスバルーン沈降物の有価物化を目指し、シラスバルーン沈降物を利用したカプセル化技術や徐放化技術の開発に向けた基礎的な検討を行うことを目的とする。

2. 試験方法

2.1 含浸方法と含浸率の測定

実験で使用したシラスバルーンは市販の(株)アクシーズケミカルのウインライトMSB-5011をそのまま使用した。

図1に4種類の操作手順を示す。①は大気圧でシラスバルーンと溶液を混合し静置。②は大気圧でシラスバルーンと溶液を混合した後真空脱気したまま静置。③はシラスバルーンのみを予備脱気し、真空状態で溶液と混合し真空状態で静置。④はシラスバルーンのみを予備脱気した後、真空状態で溶液と混合後、大気圧下で静置。予備脱気および真空脱気は1 Pa以下の真空度において10分間行った。

シラスバルーンに導入した溶液の含浸率は、強熱減量試験(1,050℃, 60分加熱)により求めた。

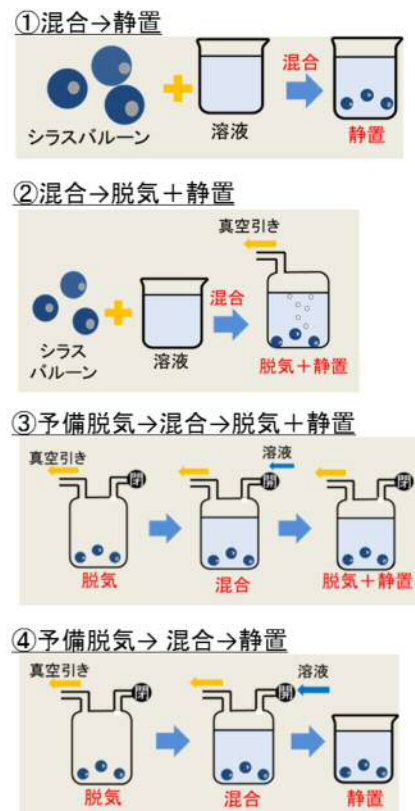


図1 含浸操作手順

*地域資源部シラス研究開発室

**地域資源部シラス研究開発室(現 環境林務部環境保全課)

2.2 含浸溶液

シラスバルーンの開口から内部への溶液の浸透は毛管現象によると考えられ、毛管現象による液体の浸透についてはLucas-Washburn式（(1)式）が知られている²⁾。

$$L = \sqrt{\frac{r\gamma\cos\theta}{2\eta} t} \quad (1)$$

ここで、 L は浸透深さ、 r は毛管半径、 γ は液体の表面張力、 θ は接触角、 η は粘度（液体の粘性係数）、 t は時間である。この式より溶液が開口からバルーン内部に浸透する場合、溶液の表面張力（ γ ）及び接触角（ $r\cos\theta$ ）と粘度（ η ）に影響される。

したがって、多様な溶液を含浸するにあたり、非イオン性界面活性剤で調製した表面張力（ γ ）及び接触角（ $r\cos\theta$ ）の異なる溶液である0.1%FC-4430水溶液（スリーエムジャパン、 γ ＝約21mN/m）、0.1%Tween20水溶液（関東化学、約40mN/m）、水（約73mN/m）の3種類と、粘性の異なる溶液である水（ η ＝0.89mPa・s）、ポリエチレングリコール200（PEG200、関東化学、45～65mPa・s）、ポリエチレングリコール600（PEG600、関東化学、100～150mPa・s）を各含浸操作手順で含浸させ、その含浸率から多様な溶液をバルーン内に含浸させる場合に有効な方法を検討した。

また、溶液含浸時間についても検討を行った。図1の手順④を用いてPEG200に浸漬し、混合後10分、1時間、3時間、6時間、24時間、48時間後の含浸率を比較した。

2.3 シラスバルーンの水選別

大気圧でシラスバルーンの水選別を行い、沈降物を24時間までの沈降時間ごとに分級した。さらに24時間以降の浮水物を攪拌しながら真空脱気し、沈降物と浮水物に分級した。沈降時間ごとに分級された沈降物に図1の手順④の方法でPEG200を含浸させ、24時間静置した後の含浸率を比較した。また、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、分級されたシラスバルーンを観察した。

2.4 含浸バルーンの溶出試験

PEG200を含浸させ24時間静置したシラスバルーン沈降物について図1の手順④の方法で含浸させ、水中でのPEG200溶出試験を行った。溶出試験はPEG200を含浸させたシラスバルーン1gをイオン交換水50mLと混合し、2.5分、10分、30分後のPEG200の残存率を比較した。PEG200の残存率は、溶出試験後の含浸率を試験前の含浸率で除することで計算した。

2.5 アルギン酸ゲルの被覆によるカプセル化

水への沈降時間別に分級したシラスバルーンのうち1～6時間と6～24時間の沈降物をほぼ同量ずつ混合し、PEG200を含浸させたシラスバルーン沈降物を0.5%アルギン酸ナトリウム水溶液30mLと混合し、70mLのイオン交換水で薄

めた後吸引ろ過した。その後、20mLのイオン交換水中に分散させた後すぐに2%塩化カルシウム水溶液60mLと混合して2分間ゲル化反応させ、吸引ろ過し、24時間室温で乾燥させた後、水中での溶出試験を行った。

3. 結果及び考察

3.1 含浸方法と含浸率の測定

図2に表面張力の異なる溶液の含浸時間を1時間にしたときの含浸結果を示す。異なる表面張力の溶液3種類全てで、大気圧下で混合した①の手順より、脱気を行った②、③、④の手順はより含浸可能であることが確認できた。その中でも混合前に予備脱気した③と④の方法が高い含浸率を示すことが確認できた。

図3に粘性の異なる溶液の含浸時間を1時間としたときの含浸結果を示す。大気圧下で混合する①と②では粘性が高くなると含浸率が急激に減少したが、混合前に予備脱気する③と④の手順では含浸率が高かった。③と④の手順を比較すると、④の方がわずかではあるが高い含浸率を示している。これは溶液と混合後に大気圧下に置かれることが内部への含浸の促進に繋がったと考えられる。さらに溶液を混合後に真空状態を保たなくてよいため、④の手順がより簡便かつ効率的に含浸できることがわかった。

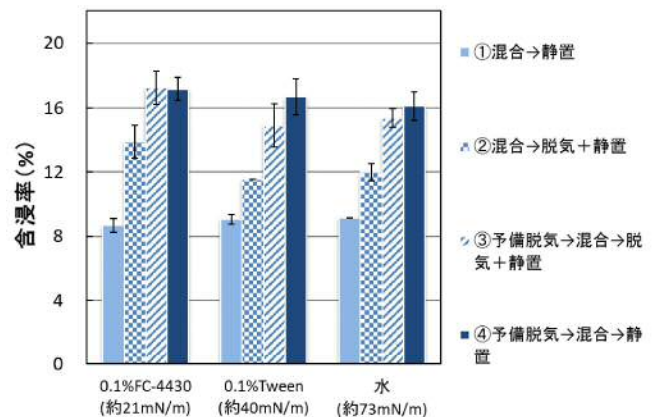


図2 表面張力の異なる溶液の含浸率

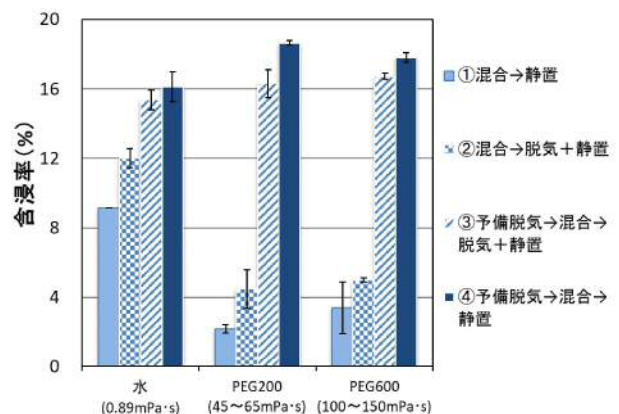


図3 粘性の異なる溶液の含浸率

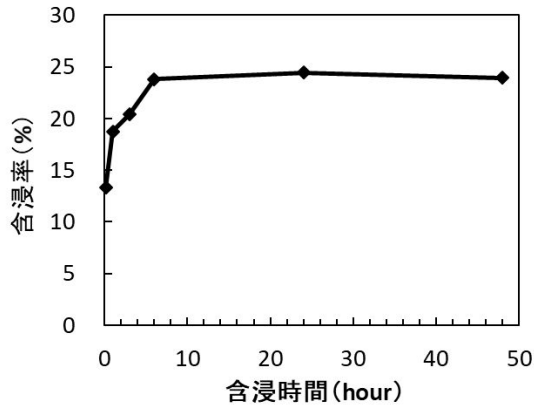


図4 含浸時間と含浸率の関係

図4に最適な含浸時間の検討結果を示す。手順④におけるPEG200の含浸率は静置6時間ほどで飽和した。

3.2 シラスバルーンの水選別

図5に水選別の沈降時間とシラスバルーン沈降物のSEM画像を示す。表1に水選別で分級されたシラスバルーン沈降物と24時間以降に真空脱気した後の沈降物及び浮水物の回収率、かさ比重、平均粒径を示す。

0～10分の沈降物は回収率が約53%と多いが、かさ比重が0.40と大きく、平均粒径も小さく、発泡が不十分な破片状の物が多く観察された。10～30分、30～60分の沈降物は発泡はしているが大きく開口した外部開放型の気泡が多く

表1 水選別で分級されたシラスバルーン沈降物の回収率、かさ比重、平均粒径

沈降時間	回収率 (%)	かさ比重 (g/cm ³)	平均粒径 d(50) (μm)
0～10分	52.8	0.40	38.3
10～30分	4.8	0.26	45.6
30～60分	2.9	0.23	42.7
1～6時間	5.7	0.18	56.0
6～24時間	4.7	0.16	63.2
24時間以降 (脱気沈降)	3.0	0.19	53.4
脱気後浮水物	26.1	0.22	55.6

観察され、浮力の弱い粒子が多く沈降時間が短かったと考えられる。また一部破片状のものが混ざっており、これは水選別の際に他の浮水物に付着していたものがはがれ沈降したと推察される。10分以降に沈降したシラスバルーンは0～10分の沈降物と比較してかさ比重は小さく平均粒径は大きい。1～6時間、6～24時間、脱気後の沈降物はSEM画像観察の結果と、脱気後の浮水物と近い平均粒径を持つことから、いずれも完全に発泡していると考えられる。また、図5に示す沈降時間1時間以上のバルーン沈降物の表面では、数μmほどの開口と見られる影が観察できたが、

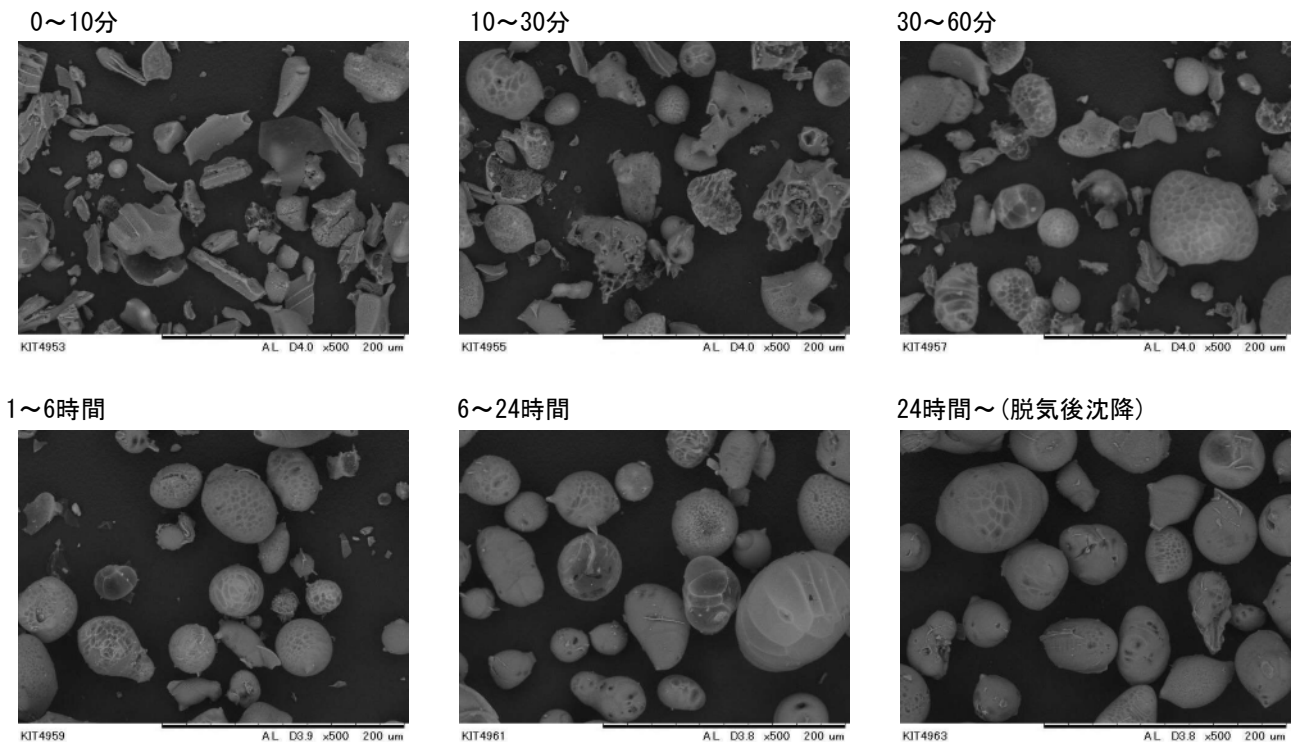


図5 水選別沈降時間とシラスバルーン沈降物のSEM画像

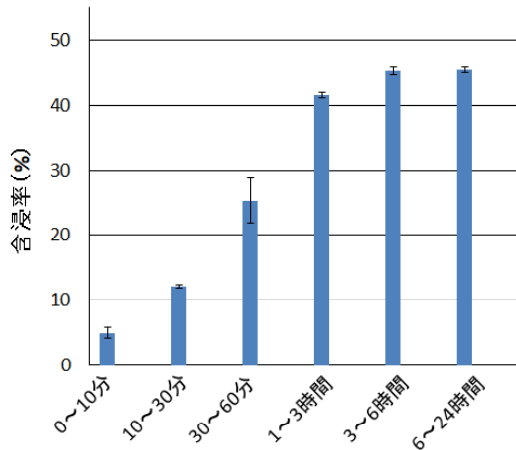


図6 沈降時間別に分級されたバルーン沈降物のPEG200含浸率（操作手順④，含浸時間24時間）

大きく開口しているバルーンは観察できなかった。1～6時間，6～24時間，24時間以降真空脱気の沈降物ではかさ比重がほぼ同じのため，開口の大きさや数が沈降時間に影響を与えたと推察できる。

図6に沈降時間別に分級されたシラスバルーン沈降物のPEG200含浸率を示す。回収率は高いが発泡の不十分なものの多い0～10分や，破片状が混ざっていた10～30分の沈降物は含浸率が低かった。したがって，沈降時間の短いシラスバルーンは物質を封じ込めるのに不向きであることがわかった。一方で，1～6時間以降の沈降物において含浸率はほぼ変わらない値を示し，水に分散したシラスバルーンのうち1時間以降に沈降するものが有効物質のカプセル化に適したものだと考えられる。

3.3 含浸バルーンの溶出実験

図7にPEG200を含浸した沈降時間別に分級したシラスバルーンの溶出試験後の内部溶液残存率を示す。各時間経過に対する残存率は1～6時間沈降物と6～24時間沈降物に比べ，24時間以降に真空脱気により沈降したシラスバルーンのほうが高かった。このことから溶液の溶出が穏やかな24時間以降に沈降するシラスバルーンが，カプセル化の素材に最も適していることがわかった。

1～6時間と6～24時間で沈降したシラスバルーンは溶出試験での残存率はほぼ同じ値であり，シラスバルーンカプセルの素材として用いる場合，同じ性能として扱ってよいと考えられる。

3.4 アルギン酸ゲルの被覆によるカプセル化

図8にカプセル化シラスバルーンと含浸のみでカプセル化していないシラスバルーンの溶出試験結果の比較を示す。カプセル化シラスバルーンとの比較のため，図7の1～6時間沈降と6～24時間沈降を点線で示した。シラスバ

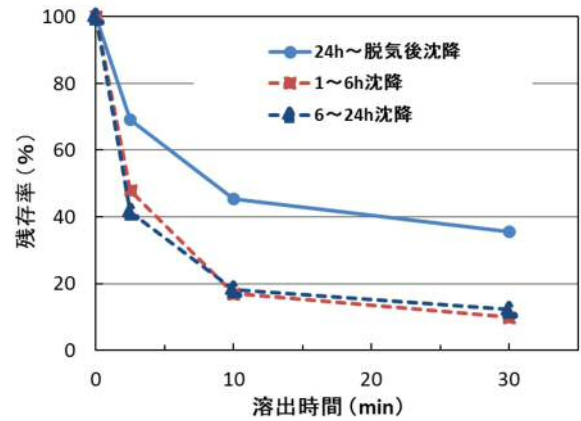


図7 PEG200を含浸した沈降時間別分級シラスバルーンの溶出試験後の内部溶液残存率

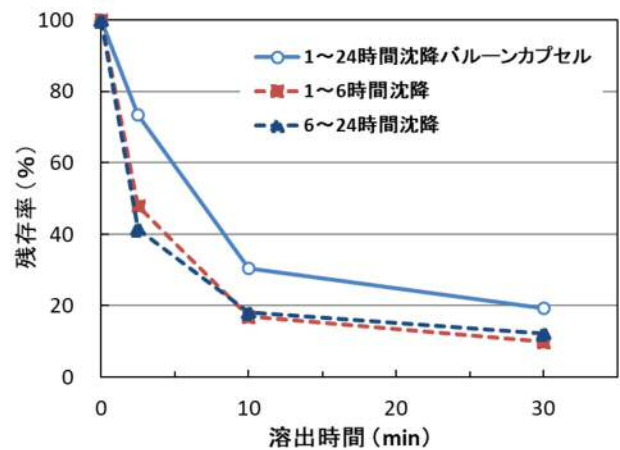


図8 カプセル化シラスバルーンと含浸のみシラスバルーンの溶出試験結果の比較

ルーン表面にアルギン酸ゲルの膜を形成することで，溶出時間に対する溶液の残存率が高くなり，徐放性が向上した。しかし，溶出時間2.5分では溶出量を半分に抑えられたのに対し，10分，30分では溶出量をわずかにしか抑えられなかった。

短時間では溶出量を抑えられたのに対して時間経過により効果が薄くなった原因として，シラスバルーン表面に対してアルギン酸ゲルの膜を完全に形成できていない，もしくはアルギン酸ゲル，PEGともに水との親和性が高いため，形成した膜が時間経過で吸水によって膨潤し，ゲルの網目構造から含浸させたPEG200が溶出した可能性が挙げられる。

5. 結 言

本研究では，高品質シラスバルーンの選別の際に廃棄処分されるシラスバルーン沈降物の有効化を目指し，バルーン沈降物を利用したカプセル化技術や徐放化技術の開

発に向けた基礎的な検討を行うことを目的として実験を行い、以下のことがわかった。

- (1) シラスバルーン沈降物に溶液を含浸させるためには、溶液と混合する前にシラスバルーンを予備脱気することでより効率的に含浸できる。また、溶液との混合後は真空状態を保って含浸させるよりも、大気圧に戻し含浸させる方がより含浸率を高くできた。また、大気圧含浸にかかる時間は約6時間で飽和した。
- (2) 水選別で1時間経過以降に沈降するシラスバルーンがよく発泡したものであり、溶液の含浸率も高いカプセル化に適したシラスバルーンであることがわかった。
- (3) シラスバルーン沈降物のうち、24時間以降に真空脱気で沈降させたバルーンは含浸溶液が最も溶出しにく

いことがわかった。1～6時間、6～24時間で沈降したシラスバルーンは24時間以降脱気沈降と比べて含浸溶液の溶出が早かった。

- (4) 1～24時間で沈降したシラスバルーンにPEG200を含浸させたものにアルギン酸ゲル膜を表面に形成すると含浸溶液の溶出量が少なくでき、徐放性が向上させることができた。

参 考 文 献

- 1) 鹿児島県工業技術センター：“かごしまシラス産業おこし企業ガイドブック” (2011) p. 73-74
- 2) E. W. Washburn: Phys. Rev. 17, 273 (1921).