

融解法による無機ガラスへの有機材料のドーピング

阪本, 尚孝
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

森永, 健次
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17200>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 12 (3), pp.283-289, 1990-12-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

溶融法による無機ガラスへの有機材料のドーピング

阪本 尚孝*・森 永健次**

(平成2年8月28日 受理)

Preparation of the glasses doped with organic compounds by melting process

Naotaka SAKAMOTO* and Kenji MORINAGA**

The inorganic glasses doped with organic compounds were prepared by melting process. As the matrix, one of the glasses in the system Pb-Sn-P-O-F was used, which possessed the extraordinary combination of low melting point and high water durability. For all kinds of organic compounds used in this study, doping them into the glass was possible. The dispersion of the organic compound in the glass was depended on the kind of compound, and the organic compounds with some substitutional groups could be doped easily. So, choice of the organic compound provided a dispersion in the glass as well as that in the glass by sol-gel process.

1. 緒 言

近年、機能性有機材料の研究開発はめざましく、特に光機能を有したこれらの材料の将来には大きな期待が持たれる。しかしながら、一般にこれらの材料は熱や湿気に弱く、実用の際は耐久性の向上もひとつの大きなテーマとなるため、種々の方法による無機ガラスへの有機材料の分散ドーピング法が検討されている。

その一つとして低温でのガラス作製法であるゾルーゲル法を利用した合成法¹⁾⁻³⁾が報告されている。しかし、ゾルーゲル法を用いて有機ドーピングガラスを作製する場合には、乾燥ゲル体段階で既に有機化合物がドーピングされているために昇温処理による焼結を行うことができない。その結果、非常に多くの細孔欠陥を内在するとともに、バルク中の残存水や残留基の影響も考えねばならず、多くの問題を抱えている⁴⁾。

そこでここ数年、溶融法による有機ドーピングガラスの作製が検討されている。なかでも Tick らによって報告された Pb-Sn-P-O-F 系⁵⁾⁶⁾は 500~600K で溶解可能な低融点のガラス形成系で、有機材料をドーピングするマトリクスガラス⁷⁾⁸⁾としての可能性も報告されている興味深い材料である。しかし、材料として必要な物

性値の集積は十分になされておらず、また有機材料のドーピング法も確立されていない。

そこで本研究では、この低融点ガラスを SnF₂-P₂O₅-PbF₂ 系で作製し、物性値としてガラス転移点、屈伏点、および液相線温度を測定した。また、このガラスをマトリクスとして種々の光機能性有機材料をドーピングしたガラスを作製し、光学的に評価するとともに、ゾルーゲル法と比較、検討を行った。

2. 実験方法

2.1 無機ガラス

試料作製は先に報告した SnF₂-P₂O₅ 系ガラスの作製方法⁹⁾に準じて行った。原料として SnF₂, PbF₂, NH₄H₂PO₄ を用い、SnF₂, PbF₂ には一般化学用試薬、NH₄H₂PO₄ には特級試薬をそれぞれ使用した。原料試薬を所定の組成となるように 1 バッチとして 0.015kg を精秤し、十分混合したものをアルミナルツポに移した。このルツポを 720K の炉内に挿入し、600s 等温保持することで原料を加熱、溶解した。このときルツポおよび炉には蓋をせず、次式にしたがい NH₄H₂PO₄ を分解して P₂O₅ を得た¹⁰⁾。



*材料開発工学専攻 博士後期課程

**材料開発工学専攻

溶解後、炉よりルツボを取り出し、銅板上に流し出して冷却したものを試料とした。このときの冷却速度は約 1.5K/s であった。

また、化学分析により若干量のフッ素の揮発が認められたため、試料の組成表示は調査組成⁹⁾をもって示すこととした。

2.2 有機材料のドーピング法

溶融法で有機材料をドーブするためには、マトリクスとなる無機ガラス融体の温度を有機材料の構造が分解しない程度の温度に安定させる必要がある。そこで本研究では 2 段階の融体冷却法を用い、無機ガラスの過冷却状態を利用して有機ドーブガラスを作製した。

Fig. 1 に試料の作製工程を示す。まず、①前述の無機ガラス原料を所定量混合し、1 バッチ 0.015kg として、2.1の方法にしたがい 720K で溶解し、②520K に保持した炉にルツボのまま試料融体を移す。有機材料のドーブ作業工程で若干の温度低下が認められたため、この炉の温度をドーブ温度より 20K 上に設定した。このときの冷却速度は約 0.6K/s であった。③融体温度が炉温と等しくなった後、ドーブ温度である 500K に保持したオイルバス中にルツボのまま試料融体を移し、④有機材料を 2mg 添加、攪拌する。⑤均一となったところで銅板上に流し出して冷却固化させ、試料とした。このときの冷却速度は約 1.5K/s であった。

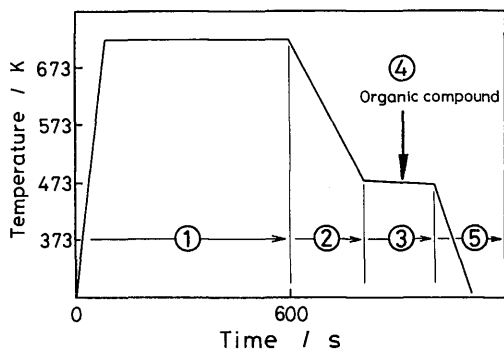


Fig. 1 Processing of the Pb-Sn-P-O-F glass doped with organic compound.

2.3 測定方法

無機ガラスの物性値測定には熱分析を、またドーブされた有機材料の情報を得るために透過型偏光顕微鏡による直接観察、吸光分光分析、および蛍光分光分析を行った。熱分析は前報⁹⁾にしたがって示差走査熱量

測定 (DSC) と熱機械測定 (TMA) を行い、DSC ではガラス転移点および液相線温度を、また TMA ではガラスの屈伏点を測定した。吸光分光分析には日立(株)製330型自記分光光度計を使用した。試料を盤状に削り出し、上底面を鏡面仕上げして厚さ 0.5mm に調整後、300~600nm の波長領域について測定した。このとき、参照試料には有機材料をドーブしていない無機ガラスを同様に成形して用い、これと試料との差をスペクトルとして求めた。蛍光分光分析では日立(株)製 650-40型分光蛍光光度計を用いた。試料底面を鏡面に仕上げ、これに45度の照射角度で励起光をあて、その反射光から 300~700nm の波長領域について蛍光スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

3.1 ガラス化範囲

Fig. 2 に $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ 系の冷却速度約 1.5K/s でのガラス化範囲を示した。図中の○は均一ガラス化する組成、●はすべて結晶化する組成、◐はガラスと結晶の共存する組成をそれぞれ示している。これより $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系では SnF_2 が 0~80mol% の広い範囲でガラス化が可能であり、この 2 元素に PbF_2 を添加すると添加量の増大とともにガラス化範囲が狭くなる傾向が認められる。よって、この系では PbF_2 は網目修飾化合物 (NWM) としてガラス形成を阻害する働きをもつ。しかし、 Pb-Sn-P-O-F 系では Pb 量の増加とともにガラスの耐水性が向上する¹¹⁾ことから、有機

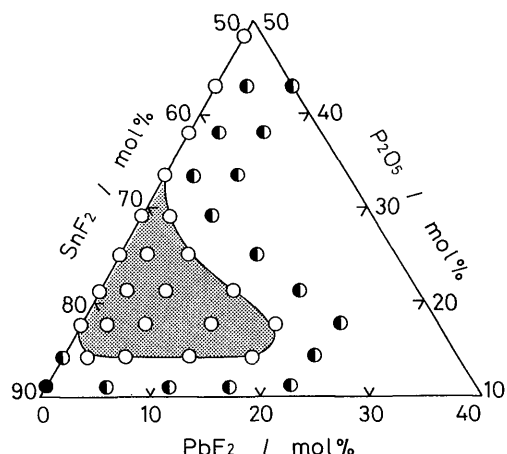


Fig. 2 Glass forming region in $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ system.

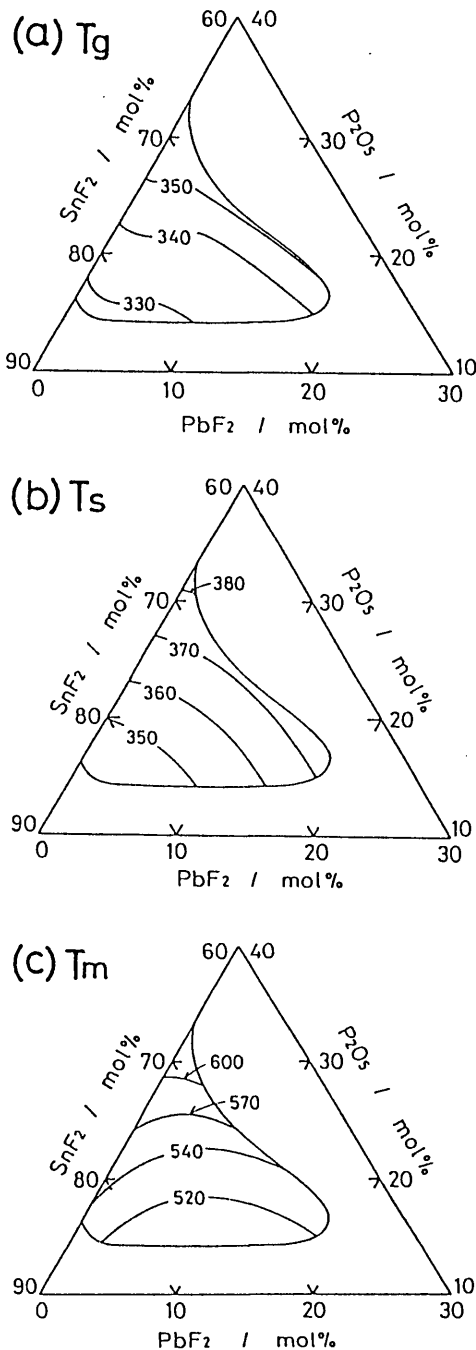


Fig. 3 Iso-temperature lines of (a) glass transformation temperature, (b) dilatometric softening temperature, and (c) melting point in $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ system.

材料を保護するためには Pb 量の多い組成が望ましいと考えられる。よって、この系を有機ドープガラスのマトリクスとして用いるため、 PbF_2 を含有するガラス組成（図中、網掛部に相当）での検討を行った。

3.2 ガラス転移点, 屈伏点, および液相線温度

$\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ 系の均一ガラスについてガラス転移点 (T_g), 屈伏点 (T_s), および液相線温度 (T_m) を Fig. 3 に示した。

Fig. 3(a) は T_g について表しており, どの組成のガラスも 320~360K 程度のきわめて低い値が得られている。また, PbF_2 量による影響は小さく, SnF_2 と P_2O_5 の量に依存した挙動が認められ, SnF_2 量の増加とともに T_g が下がる傾向にある。また, $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系においても 60~85mol% SnF_2 の組成範囲で SnF_2 量の増加とともに T_g が下がる傾向が認められている⁹⁾。すなわち, この2元系に PbF_2 を添加した3元系において, 組成に対する T_g の変化が SnF_2 と P_2O_5 の量によって決定されることから, この $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ 系ガラスは $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスと同様に Sn, P, O, F によるネットワーク構造⁹⁾を形成し, PbF_2 は NWM として主にガラスの耐水性に寄与すると考えられる。

Fig. 3(b) には T_s について示した。ガラス化範囲内のいずれの組成も 400K 以下に T_s をもっており, 低温でのガラスの加工, 成形が可能であることがわかる。また, $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系⁹⁾で認められるように, 組成に対して T_g と T_s の変化はよく一致しており, このことから PbF_2 添加によるガラス構造の大きな変化がなく, PbF_2 が NWM として働いていることが確認される。

Fig. 3(c) は T_m について示したものである。ガラス化組成の大部分が 600K 以下に T_m をもっており, きわめて低温での溶解が可能である。最も低い T_m は 513.5K であった。このような低い T_m をもつことから, 多くの種類の有機材料についてドーピングを試みる事が可能と考えられる。

以上の結果より有機材料をドープするマトリクス用ガラス材料として, $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ 系ガラスでは (1) 耐水性向上成分としての PbF_2 量が多く, (2) 520K 程度の低い T_m をもつ組成を用いる必要がある。そこで, 本研究ではこれらの条件を満足するガラスとして調合組成で 70 $\text{SnF}_2\text{-15P}_2\text{O}_5\text{-15PbF}_2$ を採用した。これは $T_g=338.5\text{K}$, $T_s=372.0\text{K}$, $T_m=518.3\text{K}$ とそれぞ

れの特性温度がきわめて低く、ガラス化範囲の中では高 PbF₂ 組成領域に属するガラスである。以下では、この組成のガラスをマトリクスとした有機ドープガラ

スについて検討する。

3.3 有機材料の種類による影響

本研究で用いた有機材料を **Table 1** に示した。

Table 1 Chemical structures and colors of organic compounds.

Organic compound	Chemical structure	Color	
		Methanol solution	Pb-Sn-P-O-F glass
Anthracene		Colorless	Colorless
Pyrene		Colorless	Colorless
Pyranine		Very light yellow	Yellow
Quinizarin		Orange	Light red
Methylene blu		Blue	Blue
Acridine red		Red	Red
Neutral red		Red	Purple
Fluorescein		Yellow	Orange
Rhodamine B		Red	Red

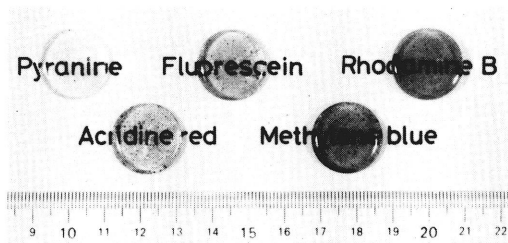


Fig. 4 Examples of the Pb-Sn-P-O-F glasses doped with organic compounds.

ドーピングする有機材料の量が2mgと微量であるため、分光学的にその情報を得ることが容易と考えられる蛍光染料もしくは染料として知られる有機色素の中から、比較的構造の簡単な化合物を用いた。また、表中には有機材料の化学構造式とともに、単分散に近い分散を示すメタノール溶液での色、および作製した有機ドーピングガラスの色についてそれぞれ表示した。Fig. 4に作製した有機ドーピングガラスの例を示した。ガラス中に確認される微粒子はドーピング後に生成した有機材料の凝集体であり、外見的に有機材料の種類による分散形態の差が認められる。ただし、吸光および蛍光分光分析により、本研究で用いたすべての有機材料について構造が保存されたまま無機ガラス中に分散していることが確認された。

無機ガラス中での有機材料の分散は有機材料の種類によって大きく3つに分けることができた。それぞれの例として、Fig. 5(a)~(c)にピレン、ピラニンおよびアクリジンレッドの3種類の有機ドーピングガラスの偏光顕微鏡写真を示した。

Table 1に示したようにピレンは4環式縮合環炭化水素である。また、ピラニンはピレンに金属性のスルホン酸ナトリウムを置換させたものであるが、この2種類の有機材料は置換基の差によって無機ガラス中での分散形態が異なる。すなわち、ピレンがガラス中で数10 μm 程度の大きさの微結晶として分散しているのに対し、ピラニンは結晶として確認される量は少なく、より小さい重合単位でより均一性の高い分散状態が得られている。

一方、アクリジンレッドは非金属性の置換基をもつ有機材料であるが、むしろFig. 5(a)のピレンに似た分散形態をとっている。さらに、本研究で取り扱ったピラニンを除く8種類の有機材料はすべて無機ガラス

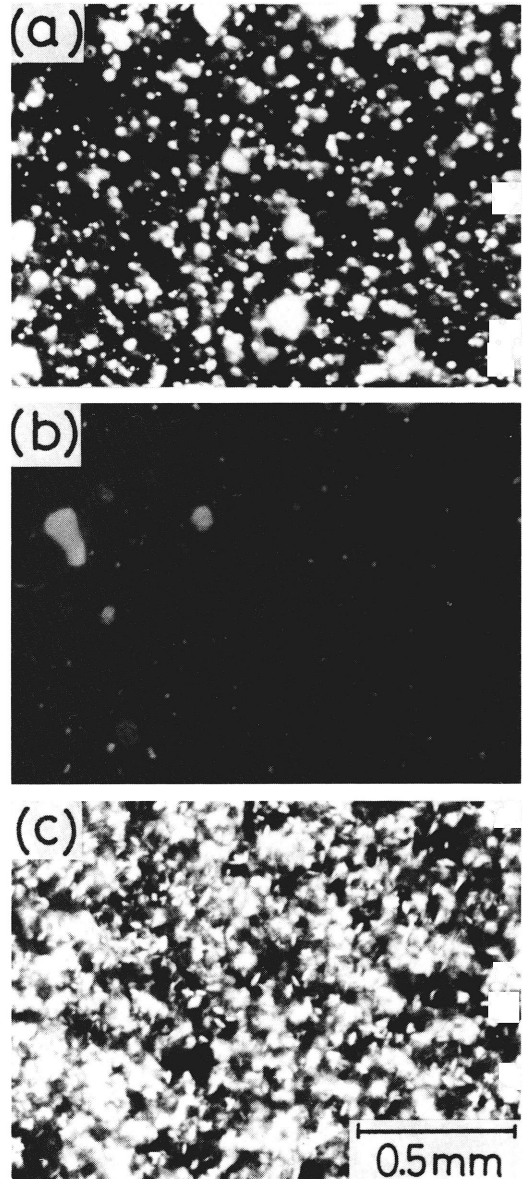


Fig. 5 Micrographs of organic compounds doping in the Pb-Sn-P-O-F glass: (a) Pyrene, (b) Pyranine, (c) Acridine red.

中で微結晶状態で分散していることが確認されており、置換基の有無だけでは分散形態が決定されないことがわかる。ただし、微結晶状態で分散しているガラスの中で置換基をもたない有機材料（アントラセン、ピレン）をドーピングしたものは、他の有機ドーピングガラスに比

べて吸、発光量ともにきわめて微弱であった。このことから、無機ガラス中では置換基をもたない有機材料の分散量がきわめて少ないことが確認される。

以上の結果より、溶融法で作製した Pb-Sn-P-O-F 系有機ドープガラスにおける有機材料は、(a)微結晶状態で少量しか分散できないもの、(b)微結晶以下の大きさで多量に分散できるもの、および(c)微結晶状態で多量に分散できるものの3種類に分類することができる。また、これより置換基をもつ有機材料はこの無機低融点ガラスとの親和性が高く、量的に多く分散させることができるが、その分散単位の大きさは有機材料の種類に依存すると推定される。ただし、ピラニンのように金属性の置換基を有する有機材料の分散性が最もよく、他の有機材料が微結晶として分散している結果から、溶融法によって有機ドープガラスを作製する際、置換基の特性は有機材料の分散性に影響する因子の1つであると考えられる。

本研究において有機ドープガラスのマトリクスとして用いた無機ガラス系はフッ化物を主体とするリン酸塩ガラスであることから、系全体としてはきわめて酸が強く、ドープした有機材料がこの酸によって分解される可能性がある。しかし、これまで示してきたように無機ガラス中の有機材料は分散形態や分散量に差はあるものの、構造が大きく分解することなく存在する結果となった。これはマトリクスである $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ 系ガラスにおいて、 SnF_2 と P_2O_5 による鎖状ネットワーク構造⁹⁾が形成されて無機高分子の性格をもつためと考えられる。さらに、置換基を有する有機材料だけが量的に多くドープ可能であり、特に金属性の置換基を有する有機材料の分散性が優れていることは置換基の有無および特性によって無機マトリクスガラスとの親和性が変化することを示唆している。よって、親和性の低い有機材料では少量が微結晶として分散するものの、多くは取り込まれずに昇華等によって失われるものと思われる。

以上の結果より、ドープする有機材料について条件が満足される場合、この無機低融点ガラスは有機材料をドープするマトリクスとして十分可能性があると考えられる。

3.4 ゾルーゲル法との比較

有機ドープガラスの作製法としてゾルーゲル法を用いた方法¹¹⁻³⁾が報告されている。そこで、以下では溶融法で作製した有機ドープガラスとゾルーゲル法で作

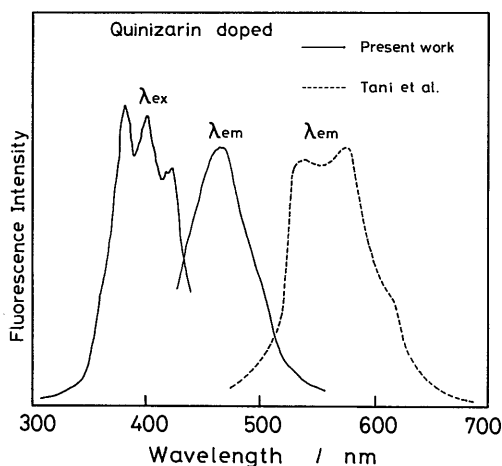


Fig. 6 Fluorescence spectra of quinizarin in the Pb-Sn-P-O-F glass.

製した有機ドープガラスを比較することで、溶融法の優位性について検討する。

Fig. 6 にキニザリンドープガラスの蛍光スペクトルを示す。また、図中には Tani ら¹¹⁾によって報告されたゾルーゲル法によるキニザリンドープガラスの蛍光スペクトルも併せ示した。ただし、発光強度は任意の単位で報告されているため本研究で求めた発光強度の最大値に合わせて表した。これより溶融法によって作製された有機ドープガラスはゾルーゲル法によるものに比べ低波長域に発光ピークをもち、ピークの形状も異なっていることがわかる。これは溶融法ではキニザリンが微結晶状態でマトリクス中に存在し、ゾルーゲル法に比べ凝集した形で分散しているためと考えられる。よって、ゾルーゲル法では2つの発光ピークが認められるのに対し、溶融法ではこの発光ピークが分割できず1つのピークとして観測される結果となっている。このことから、キニザリンドープガラスにおけるキニザリンの分散性はアルコール系有機溶媒を利用するゾルーゲル法が優れていると判断される。

これに対し、溶融法で最も良好な分散系が得られたピラニンドープガラスの吸光スペクトルを Fig. 7 に示す。図中にはピラニンのメタノール溶液 (10^{-5} mol/mol) の測定結果も併せ示した。これよりメタノール溶液中でピラニンのもつ 380~410nm の特徴的光吸収能が無機ガラス中でも保存されており、有機溶媒中の分散形態に近い状態で分散していることがわか

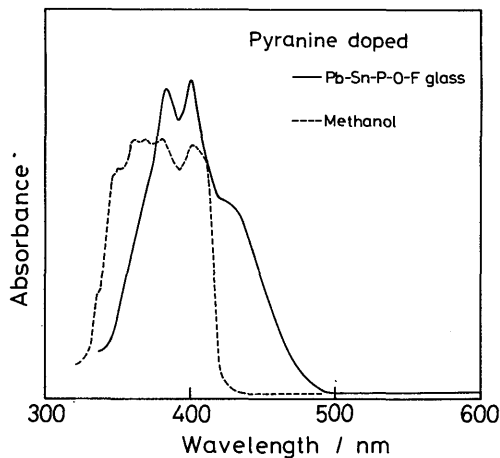


Fig. 7 Optical absorption spectra of Pyranine in the Pb-Sn-P-O-F glass.

る。このことは溶融法で作製された有機ドーブガラス中の有機材料の分散性がゾルーゲル法を用いたものと同程度であることを意味しており、溶融法を用いて良好な分散性を有するドーブガラスを得るためにはドーブする有機材料を選択することが必要であると考えられる。

さらに、ゾルーゲル法で作製した有機ドーブガラスは細孔欠陥がきわめて多く、残留水分の影響等の問題点が存在する⁴⁾。よって、ピラニンのように溶融法を用いて良好な分散状態を得られる有機材料については低融点ガラスをマトリクスとすることでこれらの問題点を排除することが可能であると考えられる。

また、溶融法で作製する際、有機材料の分散性を向上させる方法は、化学的には置換基の特性まで考慮した有機材料の選択であり、工程的には混合時に超音波攪拌法を用いるなどの工夫と考えられ、これらの方法改善によってさらに良好な分散状態の有機ドーブガラスが得られると期待される。

4. 結 言

以上のように無機低融点ガラスである SnF_2 -

P_2O_5 - PbF_2 -系についてガラスの T_g , T_s , T_m を明らかにするとともに有機ドーブガラスのマトリクス材としての本系ガラスの可能性を検討した。その結果、無機ガラス融体の冷却過程で有機材料をドーブすることにより分散させることは可能であるが、有機材料の種類によって無機ガラス中の分散形態および分散量が異なることがわかった。また、溶融法を用いて作製した有機ドーブガラスにおいて有機材料の分散状態がもっとも良好なものは有機溶媒中での分散と同程度の分散性を有することができた。これらの結果から、溶融法による有機ドーブガラスは有機材料の選択条件を満足させることによってゾルーゲル法で作製されるものよりも耐久性等の点で優れた材料となる可能性を有することを示した。

謝 辞

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻の斎藤研究室、宗像康充氏には全面的なご協力および貴重なご助言を頂いた。ここに特記して深甚なる謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) T. Tani, H. Namikawa, K. Arai and A. Makishima, *J. Appl. Phys.*, **58**, 3559-3565 (1985).
- 2) D. Avnir, V. R. Kaufman and R. Reisfeld, *J. non-Cryst. Solids*, **74**, 395-406 (1985).
- 3) A. Makishima and T. Tani, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C72-C74 (1986).
- 4) 谷 俊朗: セラミックス, **21**, 111-118 (1986).
- 5) P. A. Tick, *Phys. Chem. Glasses*, **25**, 149-154 (1984).
- 6) L. M. Sanford and P. A. Tick, *USP4*, 314, 031 (1982).
- 7) W. R. Tompkin, R. W. Boid, D. W. Hall and P. A. Tick, *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, **4**, 1030-1034 (1987).
- 8) P. A. Tick, *USP4*, 379, 070 (1983).
- 9) 阪本尚孝, 森永健次: 日本金属学会誌, 受理済み.
- 10) C. M. Shaw and J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses*, **29**, 49-53 (1988).
- 11) C. M. Shaw and J. E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C252-C253 (1988).