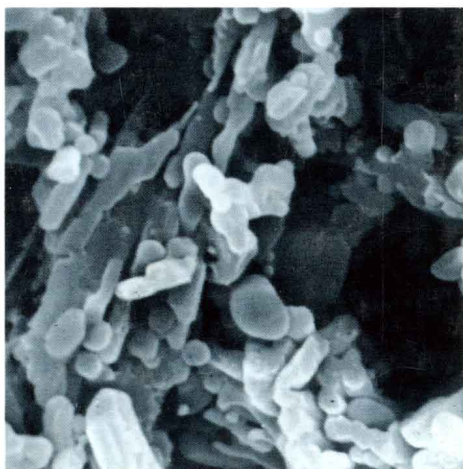


高分子機能化ガラス

高分子学会—編集

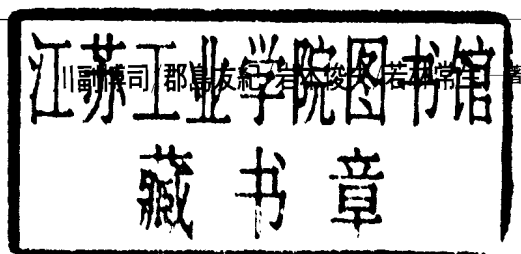
川副博司/郡島友紀/岩本俊夫/若林常生—著



共立出版

高分子機能化ガラス

高分子学会 編集



共立出版

「高分子新素材」第2期編集委員 (50音順)

- 編集委員長 松田 実 東北大学反応化学研究所
編集委員 筏 義人 京都大学医用高分子研究センター
岡本正義 (株)東芝化学材料研究所
蒲池幹治 大阪大学理学部
川口春馬 慶応義塾大学理工学部
小出直之 東京理科大学理学部
中西 收 積水化学工業(株)総合研究所
中浜精一 東京工業大学工学部
西 敏夫 東京大学工学部
槇 宏 三井石油化学工業(株)
新技術研究開発センター

本書の全部あるいは一部を断わりなく転載または
複写（コピー）することは、著作権・出版権の侵
害となる場合がありますのでご注意ください。

著者紹介

川副博司 (かわぞえひろし)

1966年 東京都立大学工学部工業化学科卒業、
現在 東京工業大学工業材料研究所・工学博士

郡島友紀 (ぐんじまもとき)

1965年 九州大学大学院工学研究科
合成化学専攻修士課程修了
現在 旭硝子㈱中央研究所主幹研究員

岩本俊夫 (いわもととしお)

1977年 東京工業大学高分子工学科卒業
現在 旭硝子㈱中央研究所主任研究員

若林常生 (わかばやしつねお)

1975年 大阪大学大学院工学研究科
石油化学専攻修士課程修了
現在 旭硝子㈱中央研究所主席研究員

高分子新素材 One Point ③

高分子機能化ガラス

検 印 廃 止

© 1991

1991年11月15日 初版1刷発行

著 者 川 副 博 司
郡 島 友 紀
岩 本 俊 夫
若 林 常 生

発 行 者 南 條 正 男
東京都文京区小日向4丁目6番19号

印 刷 者 竹 内 一
東京都荒川区東日暮里6丁目20番9号

東京都文京区小日向4丁目6番19号
発行所 電 話 東 京 (3947) 2511 (代表)
郵便番号 112 振替東京 1-57035 番

共立出版株式会社

印刷・杜光舎印刷 製本・協栄製本 NDC578

Printed in Japan

ISBN4-320-04268-9 C3343

社団法人
自然科学書協会
会 員



まえがき

本書は、有機高分子と無機ガラスとの間の広義の複合材料について、おもに無機ガラスの立場から解説することを目的としている。これら二つの材料は、ともにガラス材料の代表であるにもかかわらず、性質が大きく異なっている。むしろ相補的な場合のほうが多い。したがって、機能面からこれらの材料をみた場合、相補型複合化は第一に興味をもたれる問題である。しかし、無機ガラスがおもにイオン性の高い極性結合から構成されているのに対し、多くの有機ポリマーは共有結合性の高い低極性結合によって形成されている。また前者は、三次元ネットワーク構造が強いイオン性結合によって形成されているため高温イオン融液を経て作製されるのに対し、後者は、分子間に弱い結合が存在するため低温プロセスで作製されている。したがって、これらの複合化プロセスには、目的に応じて解決すべき技術的課題が数多く存在する。

本書では、有機ポリマー・無機ガラス複合機能化材料を巨視的複合材料（2章）、薄膜複合材料（3章）、およびガラス・ポリマーブレンド（4章）に3分して記述した。巨視的複合材料では、視野選択ガラスとポリマーラッド光ファイバをとりあげた。前者は、特殊な二相分離構造をもつポリマー膜の特異な光透過特性を、合わせガラスという形で引きだしたものである。後者は、高い光透過率をもつシリカ系光ファイバにポリマーラッドを用いると、強度の信頼性が高く、高NAの光伝送ファイバが得られる例である。3章では、ポリマーのガラスによるコーティング、お

よび液晶を使用した調光ガラスについて記述した。前者は、いわばガラスの衣をきたポリマーであり、高い機械的強度と硬度とを有する。後者は、透明伝導膜をもつガラス板の間に液晶/高分子複合体を封入したものであり、両者の機能の相乗型複合といえるだろう。4章では、より低次の複合化を目的として、新しい無機ガラスマトリックスを紹介した。フツリン酸系ガラスは、無機ガラスとしては珍しく低極性で、分子性結合を含むガラスであり、有機物との分子レベルの複合化が可能な素材である。またポーラスバイコール系多孔質ガラスは、固体酸・塩基触媒について、有機系世界において親しまれている無機固体材料かもしれない。そこで本書では類書との重複を避ける意図のもとに、ポリマーとの複合化の事例は少ないが、新しい無機素材としてリン酸系多孔質ガラスセラミックスを紹介した。

いま2～4章の内容を読みかえしてみると、全体を通した基本的な筋が見あらず、各論の羅列である。はなはだ心許ない。しかし、これが無機ガラスからみたポリマーの機能化複合の実情と受取って頂けたら幸いである。本書の内容がポリマー側研究者の間に、何らかの刺激となれば、著者らの喜びはこれに勝るものはない。

執筆分担

川副博司……第1章，2.1節，3.2節，第4章

岩本俊夫……2.2節

若林常生……3.1節

郡島友紀……3.3節

- 化学大辞典 全10巻……………同編集委員会編/B6・平均1000頁
 学生化学用語辞典 増補版 大学教育化学研究会編/四八・298頁
 共立化学公式……………妹尾 学編/B6・424頁
 実験化学便覧 新版……………同編集委員会編/B6・628頁
 新しい化学の挑戦……………吉田邦夫編/B6・258頁
 英文化学文献探索の手引 増補版……………中村莞爾編/B6・144頁
 教養の化学……………伊澤康司他編/A5・240頁
 注解付化学英語教本……………川井清泰編/B6・112頁
 工業化学英語 第2版……………中村喜一郎他著/A5・150頁
 化学英語演習……………中村莞爾編/B6・122頁
 先生と生徒のための化学実験「科学の実験」編集部編/B5・234頁
 化学実験シミュレーション……………吉村忠志著/B5・238頁
 化学ドライラボ入門……………吉村忠志著/B5・174頁
 BASICによる化学……………菊池 修著/B5・222頁
 化学へのアプローチ……………水野謙吾著/B5・220頁
 パソコンによる化学計算入門……………佐藤信孝他著/B5・106頁
 大学化学の基礎……………内山敬康著/A5・222頁
 化学の基礎……………西野 忠著/A5・150頁
 理工系化学の基礎……………柴田茂雄他著/B5・292頁
 図説化学……………山村 等他著/A5・206頁
 理科系一般化学……………相川嘉正他著/A5・208頁
 大学一般教養化学教科書……………松浦多聞他編/A5・216頁
 大学教養基礎化学 第2版……………同研究会編/A5・286頁
 大学一般教養化学……………佐田栄三他監修/A5・272頁
 化学概論……………松浦多聞他編/A5・238頁
 わかりやすい物理化学……………関崎正大著/A5・158頁
 概説物理化学 第2版……………阪上信次他著/A5・318頁
 基礎物理化学……………妹尾 学編/A5・238頁
 理工系基礎物理化学……………柴田茂雄他著/B5・270頁
 物理化学概説 増補版……………小野宗三郎他著/A5・216頁
 物理化学 I 第2版……………小野宗三郎他著/B6・256頁
 演習物理化学……………阪上信次他著/A5・226頁
 詳解物理化学演習……………小野宗三郎他編/A5・336頁
 物理化学演習 改訂版……………小野宗三郎他著/B6・288頁
 物理化学実験法 改訂版……………後藤廉平編/B6・208頁
 化学結合論 改訂版……………小泉正夫訳/A5・608頁
 ラマン分光法……………伊藤純一訳/A5・292頁
 赤外線吸収とラマン効果……………水島三一郎他著/B6・284頁
 化学結晶学入門……………齊藤孝彦著/B6・204頁
 量子化学の基礎……………平野康一著/A5・204頁
 分子軌道法計算入門……………時田道男他著/B5・208頁
 電気化学通論 第3版……………田島 栄著/A5・434頁
 コリタ電気化学……………藤平正道他訳/A5・248頁
 電気化学 I 改訂版……………吉沢四郎他著/B6・198頁
 電気化学 II 改訂版……………吉沢四郎他著/B6・218頁
 電気化学 III……………吉沢四郎編/B6・278頁
 金属電気化学……………沖 猛雄著/A5・264頁
 界面電気現象……………北原文雄他編/A5・392頁
 表面および界面……………渡辺信彦他著/A5・222頁
 薄膜化技術……………早川 茂他著/A5・232頁
 吸 着……………慶伊富長著/B6・224頁
 基礎無機化学……………緒坂邦彦他著/A5・192頁
 構造無機化学 II 第3版……………棚山良一他著/B6・304頁
 錯体化学入門 第3版……………柴田村治著/B6・182頁
 有機電子論 I 増補版……………井本 絵著/B6・336頁
 有機電子論 II……………井本 絵著/B6・336頁
 分析化学辞典……………同編集委員会編/A5・2242頁
 表面分析辞典……………日本表面科学会編/B6・386頁
 光の応用オージェ電子分光法……………志木隆一他編/A5・250頁
 シャルロー一般分析化学演習 II……………宗森 信訳/B6・300頁
 実験分析化学 訂正増補版……………石橋義義著/A5・184頁
 定性分析化学 I 改訂版……………曾根崇三他訳/B6・288頁
 無機定性分析 改訂版……………木村健二郎他著/A5・340頁
 定量分析の実験と計算1 改訂版……………高木誠司著/A5・544頁
 定量分析の実験と計算2 改訂版……………高木誠司著/A5・624頁
 定量分析の実験と計算3……………高木誠司著/A5・586頁
 核磁気共鳴の基礎と原理……………北九巻三著/A5・270頁
 パソコンによる機器分析演習……………吉村忠志著/B5・132頁
 ペーパークロマトグラフ法の実験 増補版……………柴田村治他著/A5・186頁
 物質科学のための熱分析の基礎……………森塚安俊著/A5・416頁
 パソコンによる有機化学……………柳ヶ岡 達著/B5・226頁
 現代有機化学概説……………荒谷孝昭編/A5・182頁
 概説有機化学……………戸田美夫三他著/A5・342頁
 基礎有機化学……………高木行雄他著/A5・278頁
 有機合成化学……………佐藤 国著/A5・260頁
 入門高分子測定法……………高分子学会編/A5・188頁
 高分子の科学……………高橋 彰他訳/A5・220頁
 高分子化学 第3版……………村橋俊介他編著/A5・368頁
 高分子電気物性……………金丸 鏡著/A5・172頁
 入門高分子物性……………高分子学会編/A5・188頁
 入門高分子材料設計……………高分子学会編/A5・220頁
 入門高分子材料……………高分子学会編/A5・188頁
 入門高分子特性解析……………高分子学会編/A5・290頁
 高分子破断の化学……………金丸 鏡著/A5・142頁

目 次

1. 無機ガラス材料の特徴	1
A. 無機ガラスの種類	2
B. 作 製 法	5
2. 巨視的複合材料	9
A. 視野選択ガラス	9
a. 光透過特性	9
b. 光散乱のメカニズム	11
c. 視野選択ガラスの用途	13
B. 光ファイバ	14
a. 光ファイバの高強度化, 信頼性確立	15
b. PCS 光ファイバ	21
3. 薄膜複合材料	28
A. Glass on polymer 型コーティング	28
a. 耐擦傷性コーティング	28
b. 低反射コーティング	34
B. LPD法によるシリカ膜コーティング	36
C. 液晶散乱型調光ガラス	42
a. 作 動 原 理	43
b. 製 造 法	46
c. 相分離構造の制御	46

d. 用 途	51
4. ガラス・ポリマーブレンド	54
A. フツリン酸系低融点分子性ガラスマトリックス	54
a. PTFP ガラスの作製と性質	54
b. PTFP ガラスの構造	58
c. 低温融解性と有機物との相溶性	59
d. 有機物との複合化	59
B. 有機色素/ガラス系の PHB	62
a. PHB とは	62
b. 無機ガラス/有機色素系の PHB 現象	64
c. Two Color PHB	66
C. 新しいガラスセラミックス多孔体	69
a. $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ 系多孔質ガラスセラミックス	70
b. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガラスセラミックス	73
文 献	77
索 引	81

1

無機ガラス材料の特徴

無機ガラスと有機ポリマーとは、実用ガラス質材料の双壁である。しかし物性という側面から眺めると、これらは多くの相違点をもっている。表 1.1 に両者の物性を比較した。それぞれの物性値は、多くの場合相補的關係にある。一般に、材料の機能は複合化により少なくとも相加的向上をみせる場合が多い。したがって、無機ガラスおよび有機ポリマーの複合化は、材料機能の向上を考える場合自然の流れであろう。しかし、両者の性質の大きな差異は、同時に作製法の違いの原因にもなっており、複合化を実現す

表 1.1 無機ガラスと有機ポリマーの性質

性質	板ガラス	エポキシ樹脂	ポリ塩化ビニル	低圧ポリエチレン
密度(g/cm ³)	~2.5	1.11~1.23	1.35~1.45	0.92
屈折率	~1.52		1.52~1.55	1.51
熱膨張率 (10 ⁻⁵ /°C)	0.85	4.8~9.0	5~18.5	16~18
変形温度(°C)	540(歪点)	55~185	55~75	50~60
比熱(cal/g·°C)	0.18	0.4	0.2~0.28	0.55
ヤング率 (10 ⁴ kg/cm ²)	75	3.2	2.5~4.2	0.13~0.25
圧縮強度 (10 ³ kg/cm ²)	6~12	1.0~1.3	0.6~0.9	—
曲げ強度 (kg/cm ²)	~500	990~1340	700~1100	
硬度	6.5度(モース)	M 80~M 100 (ロックウェル)	70~90 (ショア)	—

るのはそう簡単なことではない。本章では、有機ポリマーとの複合化を考える場合、無機ガラスについて最少限知っておくべきことを紹介し、2, 3, 4章での具体例の説明にそなえる。

A. 無機ガラスの種類

表 1.2 にガラスを形成する無機物質系をまとめた。単純酸化物系は、1種類の化学結合のみからなる系で、三次元ネットワークを形成し得る重合体である。代表例は SiO_2 ガラスである。 SiO_2 ガラスが $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ | \end{array}$ というシロキサン骨格から形成されていることは周知の事実であろう。

重合酸素酸塩は単一酸化物に第2成分酸化物、典型例はアルカリやアルカリ土類の酸化物、を加えた系である。この分類には、 V_2O_5 , MoO_3 などのいわゆるポリ酸の塩なども加えられる。これらの系には少なくとも2種類の化学結合が含まれている。例えば $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系を考えよう。このガラスのなかには $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 骨格とこれを断ち切る形で導入された $\text{Si}-\text{O}^-\cdots\text{Na}^+$ というイオン結合が共存している。後者が弱結合部分であることはいうまで

表 1.2 無機ガラス形成系

単一酸化物	$\text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{As}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_5, \text{TeO}_2$
重合酸素酸塩	$\text{M}_x\text{O}_y-\text{V}_2\text{O}_5, -\text{MoO}_3, -\text{WO}_3, -\text{Al}_2\text{O}_3, -\text{Sb}_2\text{O}_3, -\text{SeO}_2$ ($-, -\text{Nb}_2\text{O}_5, -\text{TiO}_2, -\text{Ta}_2\text{O}_5$) [*]
モノマー酸素酸塩	$\text{K}_2\text{SO}_4-\text{ZnSO}_4, \text{KNO}_3-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2,$
単一ハライド	$\text{BeF}_2, \text{ZnCl}_2, \text{BiCl}_3$
重合ハライド	$\text{M}_x\text{F}_y-\text{ZrF}_4, -\text{HfF}_4, -\text{AlF}_3, -\text{TeF}_4$
単一カルコゲナイド	$\text{B}_2\text{X}_3, \text{SiS}_2, \text{GeX}_2, \text{P}_2\text{X}_3, \text{As}_2\text{X}_3, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$
重合カルコゲナイド	
以上の混合系	オキシハライド, オキシカルコゲナイド, カルコハライドなど

^{*}()内は急冷を要する系

もない。したがって、ガラスの流動、変形などはこのイオン結合性部分で生じる。

ガラスを形成しやすいハライド系のタイプおよび構造上の特徴は、酸化物系とよく似ている。すなわち、単一系の代表である BeF_2 系は、 SiO_2 系と同様な三次元ネットワーク構造から構成されている。また、これに LiF を加えたフロオロベリリウム酸塩系も、対応する酸化物系との間に相似的共通性をもっている。 MgO - SiO_2 系と LiF - BeF_2 系の相平衡図を図 1.1 に示す。ただし、ここでは温度の縮尺をかえてある。両者はよく一致している。この一致は、単に相平衡図だけではなく、分子容、粘度、イオン伝導度などにも及んでいる。

カルコゲナイドは、酸化物およびハライドとはかなり異なる無

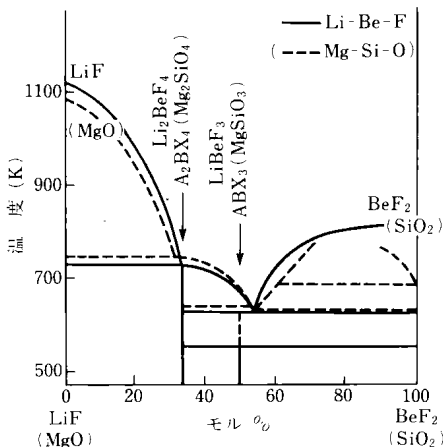


図 1.1 $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ 系と $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系との相対応。
 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系については温度軸を $1/2.85$ 倍にしてある [古川和男, 大野英雄, 日本金属学会誌, **41**, 450-457 (1977)]

機ガラス系であり、有機ポリマーに若干近い系である。 As_2S_3 を例にとり、構造上の特徴を調べる。図 1.2 に、 As_2S_3 結晶(オーピメント)の構造を示す。結晶は、 ac 平面に平行な平面分子が積層して構成されている。この平面分子のなかで、各 As は 3 個の S と結合し、各 S は 2 個の As と結合している。 As_2S_3 ガラスの構造は厳密には明らかではないが、 As_2S_3 巨大分子から構成されていることは確実である。酸化物系との大きな差異は、カルコゲナイドは多くの場合分子性の系であることである。すなわち、分子内の結合は共有結合性をもつ As-S であるのに対し、分子間は弱いファンデルワールス、あるいは弱いイオン性結合である。したがって融解温度も低い。有機ポリマーにやや近い存在である。

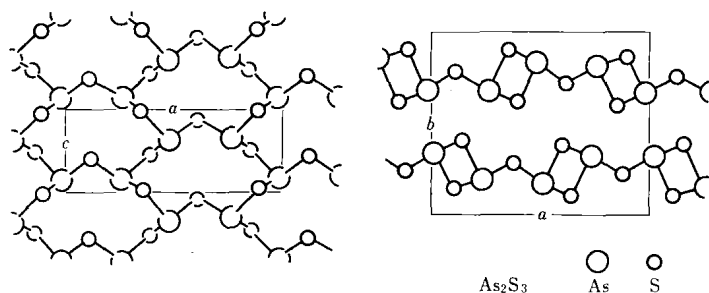


図 1.2 As_2S_3 結晶構造

ここで無機ガラスの電子構造上の特徴について若干ふれておく。図 1.3 に無機ガラスのエネルギーバンド構造を模式的に示した。酸化物ガラスは、通常バンドギャップが $\sim 3.5 \text{ eV}$ より大きいので、無色の絶縁体である。価電子帯上端(分子の言葉では、最高占有軌道(HOMO))は、酸素の孤立電子対によって形成されている。酸素酸塩ガラス中の O^- は、若干高いエネルギーをもつ。伝

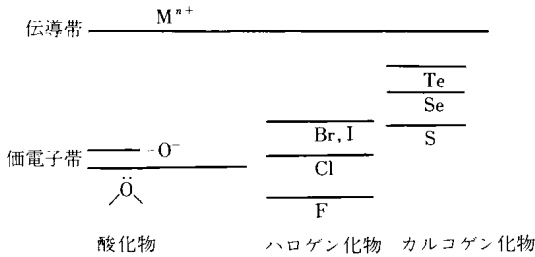


図1.3 無機ガラスの電子構造の模式図

導帯下端（最低非占有軌道（LUMO））は、Si-O 結合の反結合性軌道（ σ^* ）か、カチオン種 M の空 s 軌道（ Na^+ の場合は Na の 3s 軌道）である。

無機ガラスは一般にイオン性が強いので、酸化物の電子構造上の特徴はハロゲン化物およびカルコゲン化物でも共通である。ただし、ハロゲンあるいはカルコゲンの種類により、孤立電子対のエネルギーが異なるので、価電子帯エネルギーが変化し、場合によりガラスが着色したり、半導体的伝導性を示すようになる。

B. 作 製 法

まず、工業的規模の生産方式をフロート法板ガラスについて説明する。図1.4に板ガラスの製造法を示した。原料にはケイ砂（ SiO_2 ）、ソーダ灰（ Na_2CO_3 ）、石灰石（ $CaCO_3$ ）、鉛丹（ Pb_3

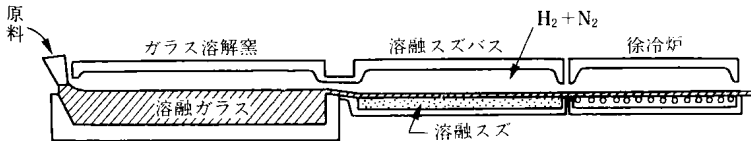
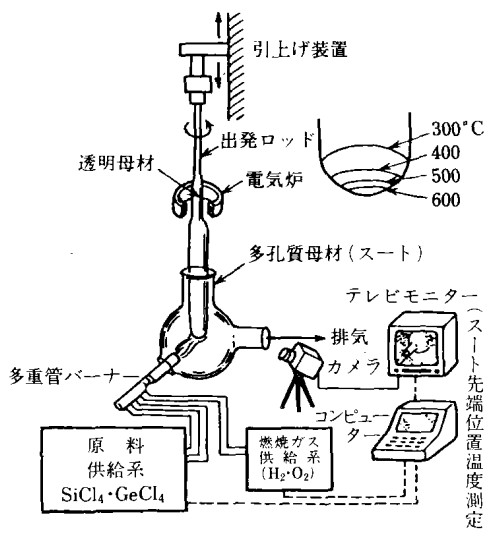


図1.4 フロート法による板ガラスの製造法（概念図）

O_4), ホウ酸 (B_2O_3), ホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) などが用いられる. このほかに, ガラス中の気泡を除去するための清澄剤として硝酸ソーダ (NaNO_3), 硫酸ソーダ (Na_2SO_4) が加えられる. これらは, 均一に混合された後に溶解される. 熱源には重油バーナーが用いられている. 目的によってはガラス中に通じた電流のジュール熱を利用する電気溶融によることもある. 気泡を含まない融液は, 溶融スズが作る自由平面上に引きだされ, 平板ガラスが作製される. 溶融温度は $\sim 1400^\circ\text{C}$ である.

VAD 法光ファイバは, 気相法によって合成されている. 図 1.5 に作製法の模式図を示した. 原料の SiCl_4 , GeCl_4 は気体状態で供給され, 酸水素のフレイムのなかで酸化重縮合反応を受け, 酸化



スート (多孔質母材の多孔質プリフォーム) 製造プロセス

図 1.5 VAD 法の模式図

物ガラス微粒子として堆積される。この状態は、ちょうど白墨に似ており、 $\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の表面積をもつ多孔体である。透明なバルクガラスは、これを $\sim 1450^\circ\text{C}$ で加熱・焼結させると得られる。光ファイバは、バルクガラスのロッドを $\sim 2100^\circ\text{C}$ で融解し、線引きして製造される。このプロセスの特徴は、中間で多孔体状態を経由するために、脱水のための塩素処理をはじめ種々の高機能化のための操作が加えられることである。

ゾル-ゲル法はガラスの低温合成を目的として研究された方法である。その作製のプロセスを図1.6に示した。原料には、金属のアルコキシド ($\text{Si}(\text{OR})_4$ など) が用いられる。これらはアルコール-水混合溶媒中で加水分解重縮合を起こし、ゾルからゲルに変化する。ガラスは、ゲルを乾燥後焼結して作製される。焼結温度は、熔融法で必要とされる温度よりかなり低いので、この方法は低温プロセスであるといわれている。このほかのゾル-ゲル法の特徴は、高純度ガラスが得られる、薄膜（コーティング）や繊維状ガラスを作りやすい、ゲル多孔体に活性種をドーブし、光や電気的機能をもたせることができる、などである。不利な点は、ゲルの脱ガス・焼結過程での揮発成分が多いので、乾燥に長時間を要し、クラックを生じやすく、また形状の制御が困難なことである。さらに、原料中の炭素、 $-\text{OH}$ や気胞などが残りやすい。ゾル-ゲル法によるガラスの低温合成研究がスタートした当初は、溶液状態

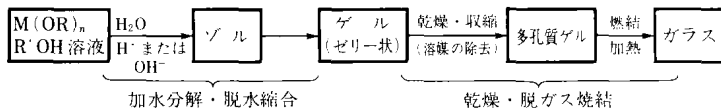


図1.6 金属アルコキシド法のガラス生成過程

で分子レベルの混合が可能なため、酸化物状態では2液相に分離する不混和系であっても、均一ガラスが作製可能であると予測され、これがゾル-ゲル法のうたい文句のひとつであった。不混和系を合成する研究が蓄積された現在では、この表現はむしろ適当ではなく、焼結段階の加熱プロセス下で分相現象が観測され、したがってこのような系での均一ガラスの作製は非常に困難であるとの認識が一般的となっている。したがって、ゾル-ゲル法の応用に対する関心は、薄膜（コーティング）および繊維に集中している。これは、ゾル状態での流動性を利用するものである。

シリカガラス膜に対しては、Liquid Phase Deposition (LPD) 法とよばれる水溶液を経由する作製法が知られている（3章B項参照）。この方法は、ケイフッ化水素酸の飽和水溶液に濃厚ホウ酸水溶液を加え、 SiO_2 を沈殿させるものである。LPD 法には、3つの著しい特徴がある。第1は、ゾル-ゲル法では SiO_2 微粒子が析出するために得られた析出体は多孔体であったのに対し、LPD 法では、バルク体と同密度の SiO_2 ガラス膜が直接水溶液から生成されること、である。第2は、この事実から派生することであるが、脱水焼結プロセスが不要なことである。したがって、 $\sim 150^\circ\text{C}$ 程度の加熱乾燥で十分である。第3は、有機物との複合化に関する。ケイフッ化水溶液あるいはホウ酸水溶液に可溶性有機物は、シリカガラスと一緒に共沈する。したがって、この方法により有機物のドーピングが可能となる。より詳細については、3章B項で説明する。