

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02063

研究課題名(和文) 常温に近い温度で成形可能な新しい機能ガラス材料群の創成

研究課題名(英文) Novel functional glasses shapable near at ambient temperature

研究代表者

幸塚 広光 (KOZUKA, Hiromitsu)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：80178219

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：ベンゾイルアセトン、ベンゾイル酢酸エチル、無水フタル酸、無水コハク酸により化学修飾され、チタン、ジルコニウム、亜鉛を金属元素とする金属オキソオリゴマー集合体が、ガラス転移を示す透明材料として得られることを実証した。それらのうちの一部には1.7をこえる高い屈折率が見られた。また、得られた一部のガラスについて、有機修飾物量の減少、乾燥温度・時間の上昇・増加とともにガラス転移温度・軟化温度が上昇すること、有機修飾物量の減少、乾燥温度の上昇とともに屈折率が上昇すること、乾燥温度の上昇とともに耐水性が向上することを明らかにした。また、有機高分子を添加することにより硬さが向上させることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によりガラスであることが実証された一連の化学修飾金属オキソオリゴマー集合体は、室温に近い温度でガラス転移を示す新しいガラス材料群であり、新しい材料を見出した点に学術的意義がある。金属・酸素配位多面体には、高屈折率、磁性、発光、サーモクロミック、エレクトロニック、超強酸など、特異な物性・機能をもつものが多い。したがって、金属・酸素配位多面体に根ざした特異な物性・機能をもつガラスを、常温に近い温度でメルトキャストや射出成形により加工・成形できる可能性を示した点で、工業的・社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：We have prepared several metal oxo-oligomers that contains titanium, zirconium or zinc as metal atoms and are chemically modified by benzoylacetone, ethyl benzoylacetate, phthalic anhydride or succinic anhydride. We have demonstrated that these chemically modified metal oxo-oligomers are obtained as transparent materials that exhibit glass transition. Some of them had refractive indices higher than 1.7. For some glasses, we found that the glass transition and softening temperatures increase with decreasing chemical modifier content or with increasing drying temperature and time, the refractive index increases with decreasing chemical modifier content or with increasing drying temperature, and the durability in water increases with increasing drying temperature. We also found that the addition of organic polymers can increase the mechanical hardness of such glasses.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ガラス 金属オキソオリゴマー ソル-ゲル法 熱可塑性 ガラス転移 屈折率 透明 ポリオキシメタレート

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ガラス転移を示す非晶質材料として、酸化物ガラス ($\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系等)、カルコゲン化物ガラス (Sn-Te-Se 系等)、フッ化物ガラス ($\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ 系等)、金属ガラス (Au-Si-Ge 系等) が知られている。また、高分子にはガラス状態があり、sugar glassのように、有機分子からなる液体にもガラス転移を示すものがある。研究代表者は、本研究申請当時、ベンゾイルアセトンにより化学修飾されたチタンオキソオリゴマーからなる透明な非晶質材料が、室温に近い温度でガラス転移と熱可塑性を示すことを見出しつつあった。金属オキソオリゴマー集合体がガラス転移を示すことはそれまでに知られておらず、新しいガラス材料群を自身が見出しつつあるものと認識した。また、金属・酸素配位多面体には、高屈折率、磁性、発光、サーモクロミック、エレクトロニクス、超強酸など、特異な物性・機能をもつものが多い。したがって、金属・酸素配位多面体に根ざした特異な物性・機能をもつガラスを、常温に近い温度でメルトキャストや射出成形により加工・成形できるなら、学術的のみならず、工業的にも魅力に富む新しいガラス材料群となるものと考えた。

2. 研究の目的

金属オキソオリゴマー集合体としてのガラスは、学術的に未知のものである。これらのガラス材料群を学術的に把握するためには、ガラスが生成する化学的条件、ガラス生成と構造の関係、ガラス転移温度と構造の関係を丹念に調べる必要がある。この調査によって、化学結合と構造の特異性ゆえに、酸化物ガラスや高分子材料をはじめとする既存ガラスとは異なる物質科学的特徴を見出せる可能性がある。

金属オキソオリゴマーの表面はキレート剤で覆われており、オリゴマー間に働くのは主として van der Waals 相互作用である。したがって、金属オキソオリゴマーの集合体であるガラスが、既存の実用ガラスと同程度の力学的・化学的耐久性をもちうるとは考えにくい。しかし、実用材料として製造・使用できる場面は存在するはずで、そのような場면을具体的に想定するために、製造・使用が可能な条件を明らかにしておく必要がある。以上の考えのもとに、以下の目的を設定した。

まず、これら新しいガラス材料群の本性を学術的に把握するために

- (i) 「金属オキソオリゴマー集合体がガラスとして生成する化学的条件」を明らかにし、
- (ii) 次に、得られたガラスのガラス転移温度、構造を調べ、「ガラス生成と構造の関係」「ガラス転移温度と構造の関係」を明らかにする。

また、実用材料・機能材料としての可能性を探るために、

- (iii) 得られたガラスについて「力学的・学的耐久性」を明らかにするとともに、「成形可能な温度領域」を調べ、
- (iv) 「特異な物性の有無」についても明らかにする。

3. 研究の方法

- (1) 「ガラス生成の化学的条件」の解明： キレート剤の共存下で金属塩や金属アルコキシドを加水分解し、溶液を濃縮・乾固することにより、金属オキソオリゴマー集合体としてのガラスを作製する。金属元素の原子半径と電気陰性度は配位多面体の構造を決定する因子となるため、原子半径と電気陰性度の異なる複数種の金属元素を用意する。一方、キレート剤として複数種のものを用意する。試料が非晶質であるか、ガラス転移を示すかを、それぞれ XRD 測定、DSC・TMA 測定により明らかにする。

- (2) 「ガラス生成と構造の関係」の解明： キレート剤の金属原子への配位状態を赤外および

可視紫外吸収スペクトル測定により、また、SPring-8において高エネルギー X 線回折測定を行い、二体分布関数から金属・酸素配位多面体の形と連結様式を調べる。

構造に関して以上の実験・解析によって得られた情報と、ガラス生成の化学的条件について上記(1)で得られた方法に基づいて、ガラス生成と構造の関係を明らかにする。

- (3)「ガラス転移温度と構造の関係」の解明： ガラス転移温度をDSC・TMA測定により調べ、ガラス転移温度と構造の関係を解明する。
- (4)「力学的・化学的耐久性」「成形可能な温度領域」の調査： 硬さ及びヤング率を鉛筆硬度測定とナノインデンテーションにより求める。化学的耐久性は、試料を水、酸性・塩基性水溶液、極性有機溶媒、無極性有機溶媒に一定の温度・時間浸漬し、浸漬前後での重量を精秤して評価する。

4. 研究成果

(1) 2018 年度の成果

金属源としてチタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、酢酸亜鉛、酢酸ランタンを取り上げ、キレート剤として種々の γ -ジケトン、 α -ジケトン、 β -ケトエステル、アルカノールアミン、カルボン酸、無水カルボン酸を取り上げ、これら金属源と金属塩を含有する溶液を濃縮・乾固し、透明で熱可塑性をもつ乾固体が得られるかどうかを調べた。ただし、アルコキシドを金属塩とする場合にはアルコキシドを加水分解するための水を溶液に加えた。その結果、ベンゾイルアセトン (γ -ジケトン)、ベンジル (α -ジケトン)、エチルベンゾイルアセテート (β -ケトエステル) をキレート剤とすることにより黄色透明な乾固体が得られること、そのうち、 γ -ジケトンをキレート剤とする乾固体が熱可塑性をもつことがわかった。

光学的応用のためには乾固体が無色であることが望ましいが、アルカノールアミンをキレート剤として得られる乾固体は無色透明であるものの、大気中で容易に液化してしまった。一方、無水コハク酸と無水フタル酸をキレート剤とすることにより、無色透明で熱可塑性をもつ乾固体が得られることがわかった。

無水コハク酸と無水フタル酸をキレート剤とし、チタンアルコキシドを金属源として得られる乾固体では、加水分解・濃縮・乾燥の過程で、カルボキシレートイオンがチタン原子にキレート配位またはブリッジ配位していることが赤外吸収スペクトル測定によりわかった。無水コハク酸、無水フタル酸の対チタンモル比が 1 という条件のもとで作製した乾固体の屈折率は、それぞれ 1.65、1.68 であり、無水フタル酸の対チタンモル比を 0.5 まで下げると屈折率は 1.73 まで高くなることがわかった。

以上のように、2018 年度の研究により、多種類の組み合わせについて検討を加えることができ、熱可塑性をもつ透明非晶質体を得られる条件だけでなく、無色透明で熱可塑性をもつ非晶質体を得られる条件も見出すことができた。無色透明な非晶質体を得られたことは、第二の目的の一つである「(iv)特異な物性の有無」にかかわる事柄として、光学材料としての応用の道を拓く成果であるともいえる。

(2) 2019 年度の成果

2019 年度は、キレート剤を含有する金属アルコキシド溶液または金属塩溶液から合成される非晶質材料がガラス転移を示すことを、熱膨張測定と熱分析により明らかにした。ガラス転移が認められた非晶質材料を、酸化物とキレート剤の組み合わせで書くと、以下の通りである。ZrO₂-ヘキサヒドロフタル酸無水物、ZnO-ベンゾイルアセトン、ZrO₂-ベンゾイルアセトン、ZrO₂-ベ

ンゾイル酢酸エチル、TiO₂-無水フタル酸、TiO₂-無水コハク酸、TiO₂-ベンゾイルアセトン。ガラス転移を示すベンゾイルアセトン修飾チタンオキソオリゴマー集合体については、X線回折と二体分布関数による解析により、チタン・酸素配位多面体の構造と配位多面体の連結構造を明らかにした論文を国際的な学術雑誌に掲載することができた。

また、フタル酸修飾チタンオキソオリゴマー集合体について、(i)軟化温度とガラス転移温度、(ii)屈折率、(iii)耐水性に及ぼす①フタル酸量、②乾燥温度・時間の効果を調べ、フタル酸量の減少、乾燥温度・時間の増加とともにガラス転移温度・軟化温度が上昇すること、フタル酸量の減少、乾燥温度の上昇とともに屈折率が上昇すること、乾燥温度の上昇とともに耐水性が向上することを明らかにした。

一方、フタル酸修飾チタンオキソオリゴマー集合体の硬さに及ぼすUV・オゾン処理やフィラーとしてのコロイダルシリカの導入の効果を調べたが、いずれによっても硬さが増大することはなかった。

以上のように、2019年度の研究により、多種類の金属オキソオリゴマー集合体がガラスとして生成することを実証することができ、(i)「金属オキソオリゴマー集合体がガラスとして生成する化学的条件」を明らかにし、(ii)「ガラス生成と構造の関係」「ガラス転移温度と構造の関係」を明らかにすると目的について、一定の成果をあげることができた。一方、(iii)得られたガラスについて「力学的・化学的耐久性」を明らかにし、(iv)「特異な物性の有無」についても明らかにすると目的については、とくに(iii)について一部検討を進めたが、耐久性を向上させるための別の方策を提案する必要があることがわかった。また(iv)については、(iii)の条件探索のなかで見つかることを期待することとした。

(3) 2020年度の成果

新しいガラス材料であるフタル酸修飾チタンオキソオリゴマー集合体の力学的耐久性が向上することを期待し、2019年度にUV・オゾン処理やコロイダルシリカの導入を試みたが、いずれも硬さの向上には有効でなかった。2020年度は、ポリビニルピロリドン PVP (K15、K90)ならびにヒドロキシプロピルセルロース HPC (日本曹達 HPC-SSL、HPC-SL、HPC-M)を取り上げ、これら有機高分子の添加がフタル酸修飾チタンオキソオリゴマー集合体の硬さに及ぼす効果を調べた。

薄膜として試料を作製し、その鉛筆硬度を調べた。有機高分子を含有しない薄膜の鉛筆硬度は10B以下であったが、PVP(K15)、PVP(K90)を含有する薄膜の鉛筆硬度はそれぞれ9B、8Bであったことから、PVPを加えることによりわずかではあるがフタル酸修飾チタンオキソオリゴマー集合体の硬度が上がること、分子量の大きいPVPの方がその効果が大きいことがわかった。しかし、HPC-SSLを含有する薄膜の鉛筆硬度は4Bであり、HPCの方が硬度を高める効果が大きいことがわかった。

チタン-n-プロポキシドに対する重量比が0.12および0.18のHPC-SSLを含有する溶液から作製した薄膜の鉛筆硬度がそれぞれF、2Bであったことから、高硬度を実現するための有機高分子量に最適値があることがわかった。また、チタン-n-プロポキシドに対する重量比が0.06のPVP(K90)を含有し、無水フタル酸チタン-n-プロポキシドモル比1および2なる溶液から作製した薄膜のダイナミック硬さがそれぞれ0.548、3.040 GPaであったことから、キレート剤の量にも硬さを向上させるうえでの最適値があることがわかった。

(4) 総括

以上のように、多種類の金属オキソオリゴマー集合体がガラスとして生成することを実証することができ、(i)「金属オキソオリゴマー集合体がガラスとして生成する化学的条件」を明らかにし、(ii)「ガラス生成と構造の関係」「ガラス転移温度と構造の関係」を明らかにするとの目的について、一定の成果をあげることができた。一方、(iii)得られたガラスについて「力学的・化学的耐久性」を明らかにし、(iv)「特異な物性の有無」についても明らかにするとの目的については、とくに(iii)について一部検討を進めたが、力学的耐久性を格段に向上させるには至らなかった。しかしながら、有機高分子の複合化により力学的耐久性を向上させうとの方向性を見出すことができた。一方、化学的耐久性については十分な検討を加えるに至らなかったが、今後、検討を継続する。また、「特異な物性の有無」については、高屈折率がその一つとして挙げられることを実証できたが、他の特異な物性について、今後検討を継続する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 S. Oda, S. Kohara, R. Tsutsui, M. Kasasaku and H. Kozuka	4. 巻 10
2. 論文標題 Structure and glass transition of amorphous materials composed of titanium-oxo oligomers chemically modified with benzoylacetone	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 15665 - 15669
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0ra01047b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 松下ナナ, 幸塚広光
2. 発表標題 アルコキシド溶液から作製されるチタニアゲル膜の屈折率と限界厚さに影響を及ぼす因子
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 幸塚広光, チョウドリー マヒル
2. 発表標題 フタル酸-チタニアハイブリッド厚膜の作製と高硬度化
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 筒井涼, 幸塚広光
2. 発表標題 キレート剤を含有する金属アルコキシドまたは金属塩溶液から作製される新しいガラス材料の屈折率と熱可塑性
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N. Matsushita and H. Kozuka
2. 発表標題 Preparation and refractive index of titania gel film on plastic substrate by sol-gel method
3. 学会等名 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Tsutsui and H. Kozuka
2. 発表標題 Optical properties and thermoplastic properties of amorphous materials prepared from titanium alkoxide solutions containing phthalic acid
3. 学会等名 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Tsutsui and H. Kozuka
2. 発表標題 Optical and thermal properties of new glassy materials composed of titanium oxo-oligomers modified with phthalate ions
3. 学会等名 The 14th International Symposium in Science and Technology 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松下ナナ, 幸塚広光
2. 発表標題 アルコキシド溶液からのプラスチック基板上チタニアゲル膜の生成と屈折率
3. 学会等名 日本ゾル - ゲル学会第17回討論会,
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 筒井涼, 幸塚広光
2. 発表標題 フタル酸・チタンアルコキシド溶液から合成される有機・無機ハイブリッド材料の光学的性質と熱可塑性
3. 学会等名 日本ゾル・ゲル学会第17回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松下ナナ, 幸塚広光
2. 発表標題 ゾル・ゲル法から作製したチタニアゲル膜の生成と屈折率
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部第14回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 筒井涼, 幸塚広光
2. 発表標題 カルボン酸・チタンアルコキシド溶液から合成される有機・無機ハイブリッド材料の光学的性質と熱可塑性
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部第14回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 幸塚広光, 筒井涼
2. 発表標題 カルボン酸・チタンアルコキシド溶液から合成される非晶質材料の光学的性質と熱可塑性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会, 東京都(工学院大学新宿キャンパス), 2019年3月24日~26日
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------