

## エントロピー弾性を示す酸化物ガラス

<sup>1</sup>旭硝子(株), <sup>2</sup>東京工業大学稲葉 誠二<sup>1</sup>, 細野 秀雄<sup>2</sup>, 伊藤 節郎<sup>1</sup>

## Entropic elasticity of an oxide glass

Seiji Inaba<sup>1</sup>, Hideo Hosono<sup>2</sup>, Setsuro Ito<sup>1</sup><sup>1</sup>Asahi glass Co. Ltd. Research Center, <sup>2</sup>Tokyo Institute of Technology, Materials and Structures Laboratory

## 1. はじめに

ゴムは力を加えると大きく変形し、力を除くと瞬時に元の形状に戻る性質を持つ。分子レベルで見た場合、ゴムは長い分子鎖が複雑に絡まった無秩序な状態で、引張ると分子鎖が長く伸び、伸長方向へ配列し、もとの乱雑な状態へ戻ろうとする張力が生じる。これを「エントロピー弾性」と呼ぶ。常温付近でエントロピー弾性を示す材料として、有機系のゴムの他に、無機有機系のシリコン、無機系の硫黄などが知られている。これらの材料に共通する構造上の特長は、①長い直鎖状の高分子からなること、②分子鎖間に働く相互作用力が小さいこと、③分子鎖が柔軟で回転しやすいこと、④所々に物理的もしくは化学的な架橋点が存在することである。引き伸ばすと、架橋点を起点として分子鎖が配列し、力を除くと配列が解け、エントロピー弾性によってもとの無秩序な構造へ収縮する。この際、伸縮前後で体積がほとんど変化し

ない、伸長時に発熱し、収縮時に吸熱するなど、金属やセラミックスなど一般の固体では見られない特異な性質を示すことが知られている<sup>1)</sup>。

一方、ゴムと同様の直鎖状の高分子からなるプラスチックでも、室温では硬くエントロピー弾性を示さない場合がある。これは室温では、分子鎖間に働く相互作用力が大きく、分子鎖の回転運動(ミクロブラウン運動)が抑止されたガラス状態であることに起因する。しかし、プラスチックも温度を上げると分子鎖間に働く相互作用力が弱まり、ミクロブラウン運動が活発化し、ガラス状態からゴム状態になる。さらに温度を上げると溶解する。逆に、ゴムをドライアイスで冷やすと脆いガラス状態になる。このように、多くの有機高分子は、低温から高温に加熱することで、ガラス状態→ゴム状態→溶解状態(もしくは分解)という経路をたどる。温度と分子鎖間に働く相互作用力の兼ね合いによって、有機高分子ごとにゴム状態になる温度域が異なる。

窓や液晶ディスプレイなど広範に使われている酸化物ガラスは、室温では各原子が網目状に強固に連なった三次元構造を有し、プラスチック

〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地  
TEL 045-374-7631  
FAX 045-374-8866  
E-mail: seiji.inaba@agc.com

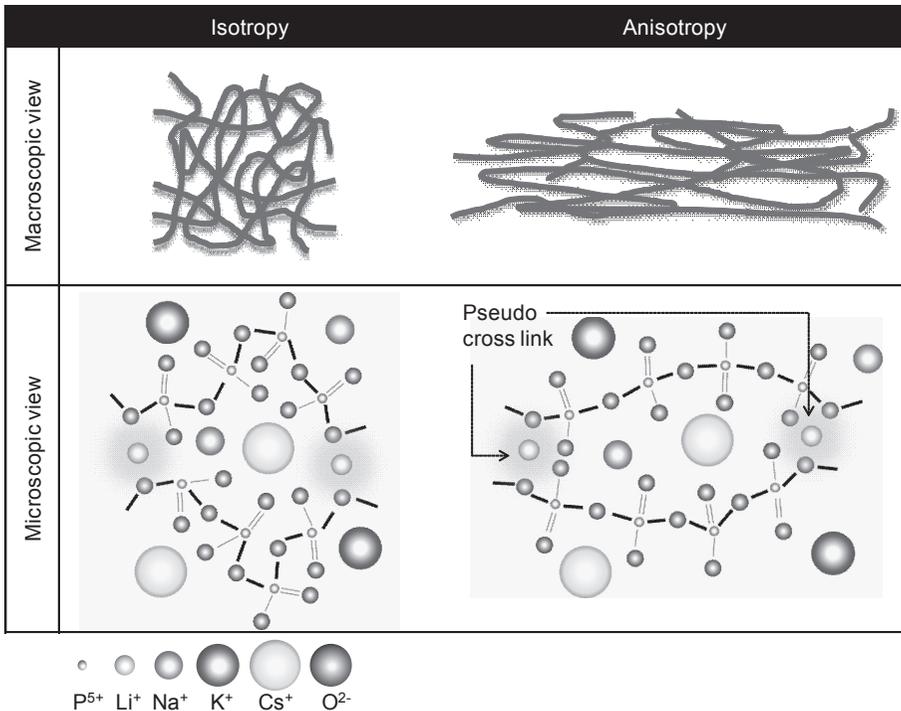


図1  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスの模式図。左図は等方性ガラス，右図は引張方向に直鎖が配向した異方性ガラス。-P-O-P-直鎖構造からなり，直鎖と直鎖の間に4種類のアルカリ金属イオンが配位している。直鎖同士はアルカリ金属イオンを介して引き合う。

クと同様に構造が凍結されたガラス状態である。しかし，温度を上げると徐々に軟らかくなる。有機高分子との大きな違いは，昇温と共にガラス状態→溶解状態へ連続的に変化し，通常，ゴム状態が観測されない点である。ガラス状態では硬く脆いため，力を加えると小さな変形の状態で割れる。一方，溶解状態で力を加えると，液体と同様に流動し，力を除いても形状が回復することはない。このような有機鎖状高分子との構造的な違いによって，これまでにエントロピー弾性を示す酸化物ガラスは見出されていなかった。しかし，上記4条件を満たすガラスができれば，外力に沿って直鎖を配向させることで構造配向起因の異方性を示し，特定の温度域でゴム状の性質を発現する可能性がある。筆者らは，そのような構造を持つ酸化物ガラスの設計を試み，混合アルカリメタリン酸塩ガラス「 $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$ 」を見出した<sup>2)</sup>。図1に， $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスに変形を

与えた際の構造変化の模式図を示す。本稿では，アルカリメタリン酸塩ガラスの構造とエントロピー収縮について述べる。

## 2. ガラス構造

熔融法で  $\text{LiPO}_3$ ， $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{PO}_3$ ， $\text{Li}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{K}_{0.33}\text{PO}_3$ ， $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラス (mol%) を作製した。図2に固体<sup>31</sup>P NMR スペクトルを示す。いずれのガラスも-20 ppm 付近に  $Q^2$  に帰属される主ピークが観測された。また，-2 ppm 付近に  $Q^1$  に帰属されるピークが観測され， $\text{LiPO}_3$ ， $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{PO}_3$ ， $\text{Li}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{K}_{0.33}\text{PO}_3$ ， $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  の序列に従い，強度が小さく， $Q^1$  の割合が少なくなることが分かった。これより，今回調査したアルカリメタリン酸塩ガラスは，主に直鎖（リングも含む）構造からなり， $Q^1$  強度の比較より， $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスが最も長い直鎖を有すると考えられた。

図3にラマン分光スペクトルを示す。今回の

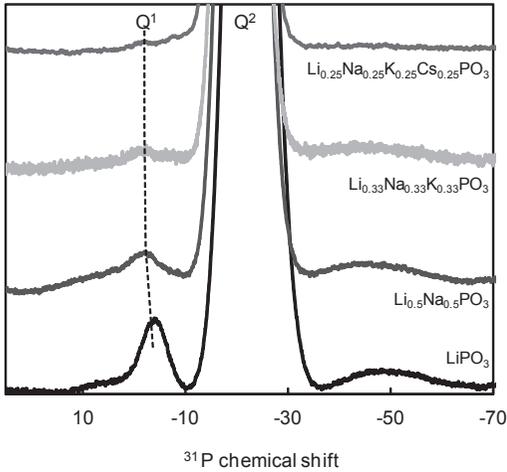


図2 アルカリメタリン酸塩ガラスの固体核磁気共鳴スペクトル。アルカリメタリン酸ガラスはQ<sup>2</sup>主体の構造からなり、Q<sup>1</sup>の割合が組成に依存して系統的に変化する。

測定周波数領域では2種類の強い散乱ピークが検出された。低波数領域(620~820 cm<sup>-1</sup>)のピークは、Q<sup>2</sup>四面体を結ぶ架橋酸素(-P-O-P-)の対称伸縮振動に、高波数領域(1,070~1,220 cm<sup>-1</sup>)のピークは、Q<sup>2</sup>四面体上の非架橋酸素(PO<sub>2</sub>)の対称伸振動に帰属される。高周波数側のピーク強度を、低波数側のピーク強度で除した相対強度(I<sub>PO2</sub>/I<sub>P-O-P</sub>)は、LiPO<sub>3</sub>, Li<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>PO<sub>3</sub>, Li<sub>0.33</sub>Na<sub>0.33</sub>K<sub>0.33</sub>PO<sub>3</sub>, Li<sub>0.25</sub>Na<sub>0.25</sub>K<sub>0.25</sub>Cs<sub>0.25</sub>PO<sub>3</sub>の序列に従い大きくなった(図3の挿入図)。Nelsonらは<sup>3)</sup>、メタリン酸塩ガラスにおいて、直鎖間に配位するアルカリ金属イオンと非架橋酸素間の結合力が増すほど、リンと非架橋酸素間の結合性はイオン性を増し、その結果、相対強度(I<sub>PO2</sub>/I<sub>P-O-P</sub>)が小さくなることを報告している。そのため、相対強度が最も大きいLi<sub>0.25</sub>Na<sub>0.25</sub>K<sub>0.25</sub>Cs<sub>0.25</sub>PO<sub>3</sub>ガラスは、アルカリイオンと非架橋酸素間の結合力が見かけ上最も小さく、直鎖同士が緩やかに引き合った構造を有すると考えられる。

Eisenbergらは<sup>4)</sup>、非晶質有機高分子の二次転移温度に関するGibbs-DiMarzio理論<sup>5)</sup>とSimha-Boyerの自由体積論<sup>6)</sup>を用い、NaPO<sub>3</sub>-Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaPO<sub>3</sub>-La(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KPO<sub>3</sub>-LiPO<sub>3</sub>ガラスの直鎖の柔軟性(異なる立体配座のエネルギー

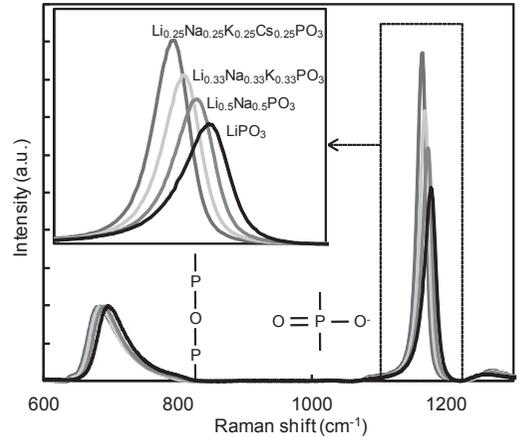


図3 アルカリメタリン酸塩ガラスのラマン分光スペクトル。縦軸は低波数側のピーク強度で規格化した相対強度を表す。高波数側の相対強度は組成に依存して系統的に変化する。

ギー差: Δε) を評価している。図4に、彼らの手法を用いて求めたLiPO<sub>3</sub>, Li<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>PO<sub>3</sub>, Li<sub>0.25</sub>Na<sub>0.25</sub>K<sub>0.25</sub>Cs<sub>0.25</sub>PO<sub>3</sub>ガラスのΔεとガラス転移温度T<sub>g</sub>の関係を示す<sup>2)</sup>。Eisenbergらの結果も併せて示す<sup>1)</sup>。直鎖を主要構造に持つ非晶質材料のΔεは、有機、無機に関わらずガラス転移温度に比例した。Li<sub>0.25</sub>Na<sub>0.25</sub>K<sub>0.25</sub>Cs<sub>0.25</sub>PO<sub>3</sub>ガラスは、今回調査したメタリン酸塩ガラスの中で最も小さいΔεを示し、異なる立体配座のエネルギー差が小さい、すなわち回転しやすく柔軟性に優れた直鎖を有すると考えられる。

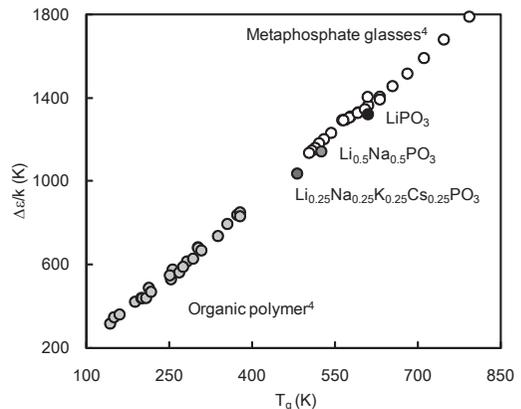


図4 有機高分子とメタリン酸塩ガラスの直鎖の柔軟性(異なる立体配座のエネルギー差: Δε, ボルツマン定数: k)とガラス転移温度T<sub>g</sub>の相関。

以上より,  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスは, 長く柔軟な直鎖が種々のアルカリ金属イオンを介して緩やかに引き合った構造を有することが分かった。エントロピー弾性を示す上で重要となる直鎖間の架橋点については, 4種類のアルカリ金属イオンのうち, 酸素イオンを引き付ける力が最も大きい  $\text{Li}^+$  イオンがその役割を担っていると考えている。実際, シンクロトロン (KEK BL04B2) X線を光源とする回折では,  $\text{Li}^+$  イオン周りの直鎖間隔が, 他のアルカリ金属イオン周りよりも狭く, 変形時に架橋点として働く可能性が示唆されている<sup>2)</sup>。併せて, 直鎖の絡み合い箇所が架橋点として働いている可能性もあると考えている。

### 3. エントロピー収縮

$\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスロッドを  $235^\circ\text{C}$  に保持された縦型繊維伸長炉内で下方より伸長し, 室温へ冷却した。偏光顕微鏡下で鋭色検板, 石英楔板およびセナルモンコンペンセーターを用いて  $546\text{ nm}$  のリタデーションを計測し, ロッド直径で除して複屈折  $\Delta n$  を求めた。図5に伸長後の  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスの偏光顕微鏡写真を示す。異方性に由来する干渉色が観察された。ロッド中心部の複屈折は  $0.0069$  であった。別途行った偏光ラマン分光スペクトルでは,  $-\text{P}-\text{O}-\text{P}$  直鎖が伸長方向へ,  $\text{PO}_2$  側鎖が直交方向へ配向した異方構造を有す

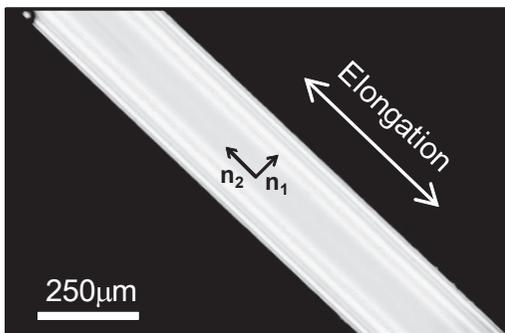


図5 本研究で開発した異方性  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスの偏光顕微鏡写真。 $-\text{P}-\text{O}-\text{P}$  直鎖が伸長方向に配向することで複屈折が生じる。試料の複屈折は  $\Delta n = |n_2 - n_1| = 0.0069$

ることが確認されている<sup>2)</sup>。

図6(a)に等方性および複屈折の異なる異方性  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスを,  $235^\circ\text{C}$  で同

No.	Ref	1	2	3	4	5
$\Delta n$	0	0.0017	0.0029	0.0034	0.0058	0.0069
Before heat treatment						
$\Delta n$	0	0	0	0	0	0
After heat treatment						

(a)



(b)

図6 (a)複屈折  $n$  の異なる6種類の  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスをガラス転移温度  $T_g + 25^\circ\text{C}$  の温度で15分間熱処理した際の形状変化。(b)拡大写真:熱処理により長さ方向に収縮, 太さ方向に膨張し, 体積はほとんど変化しない。熱処理により複屈折は失われる。

時に熱処理した際の処理前後での寸法変化を示す<sup>2)</sup>。等方性ガラス (Ref) の場合、熱処理により有意な寸法変化は確認されなかった。一方、異方性ガラス (No. 1~No. 5) は、熱処理により軸方向に収縮し、直径方向に膨張し、かつ熱処理前後で体積がほとんど変わらないことが分かった (図 6(b))。いずれのガラスも熱処理後は複雑折を示さなかった。

図 7 に異方性  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスを室温からガラス転移温度以上まで加熱した際の熱量変化を示す<sup>2)</sup>。同ガラスの収縮速度を熱機械分析装置 (TMA) で評価した結果も併せて示す。異方性  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスを加熱すると、ガラス転移温度付近以上で吸熱を伴いながら急激に収縮することが明らかになった<sup>7)</sup>。一般のガラスも加熱によって収縮することは古くから知られている。しかし、熱収縮はガラス転移温度以下で起こり、その大きさは高々 1% 程度以下で、多くの場合 ppm レベルである。それに対して、異方性  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスは、ガラス転移温度以上で 35% 程度 (試験条件によっては 50% 程度) もの巨大収縮を伴う。その際、体積がほとんど変わらないこと、セラミックスや金属など多くの材料が、熱

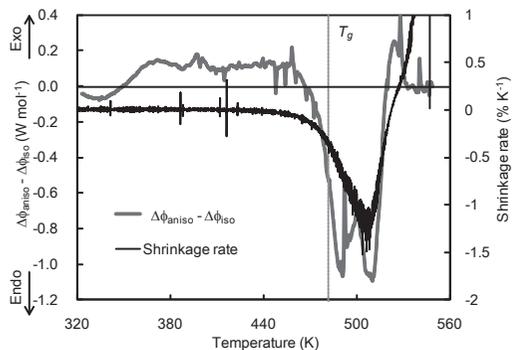


図 7 異方性  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスを室温から一定速度で加熱した際の熱量変化 (灰色線) と収縮速度 (黒線) の関係。ガラス転移  $T_g$  近傍以上の温度領域で吸熱反応を伴いながら急激に収縮する。

収縮する際に発熱を伴うのに対し、異方性  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$  ガラスは、吸熱を伴いながら収縮する。これらは全てゴムにみられる性質と一致し、エントロピー弾性を示す酸化物ガラスの発見につながった。

#### 4. まとめ

室温では硬く割れやすい酸化物ガラスも、内部構造を工夫すれば高温でゴムのように伸び縮みする特性を発現できる材料であることを実証した。今回の結果は、有機高分子のゴムでは対応できない高温下、酸化性などの条件下での応用が考えられる。また、今回の研究が契機となって、より優れた特性のゴム状ガラスの実現とその科学の進展が期待される。

#### 参考文献

- 1) 中川鶴太郎, ゴム物語 (科学全書 12), 大月書店, p 36-61, 1984 年
- 2) Inaba S., Hosono H. & Ito S. Entropic shrinkage of an oxide glass. *Nature Materials* 14, 312 - 317 (2015).
- 3) Nelson, B. N. & Exarhos, G. J. Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses. *J. Chem. Phys.* 71, 2739-2747 (1979).
- 4) Eisenberg, A. & Saito, S. Possible Experimental Equivalence of the Gibbs-DiMarzio and Free-Volume Theories of the Glass Transition. *J. Chem. Phys.*, 45, 1673-1678 (1966).
- 5) Gibbs, J. H. & DiMarzio, E. A. Nature of the glass transition and the glassy state. *J. Chem. Phys.* 28, 373-383 (1958).
- 6) Jovan M. & Simha R. Some Consequences of the Gibbs-DiMarzio Theory of the Glass Transition. *J. Chem. Phys.* 45, 3964-967 (1966).
- 7) 熱収縮の様子を観察した動画  
<http://www.nature.com/nmat/journal/v14/n3/extref/nmat4151-s2.mov>  
<http://www.nature.com/nmat/journal/v14/n3/extref/nmat4151-s3.mov>

#### 謝辞

本研究は、文部科学省の元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型 電子材料拠点>により一部支援を受けたものです。