

平成 26 年 12 月 2 日

国立大学法人 東京工業大学
広報センター
AGC 旭硝子株式会社

ガラスがゴムになる -エントロピー弾性を示す酸化物ガラスを実現-

【概要】

東京工業大学 旭硝子共同研究講座の稲葉誠二特任助教(現旭硝子)と伊藤節郎特任教授(元旭硝子)、応用セラミックス研究所の細野秀雄教授の研究グループは、ゴムのように伸び縮みする酸化物ガラスの作製に成功した。複数種のアルカリ金属イオンを含有するメタリン酸塩ガラス(用語 1)が、ガラス転移温度(用語 2)近傍で、ゴム状物質に特徴的なエントロピー弾性(用語 3)を示すことを見出し、実現した。

研究グループは柔軟な長い直鎖状分子からなる有機ゴムに類似した構造を有する酸化物ガラスを検討し、直鎖構造を持つ混合アルカリメタリン酸塩ガラス「 $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$ 」(Li:リチウム、Na:ナトリウム、K:カリウム、Cs:セシウム、P:リン、O:酸素)を、高温で引き伸ばし、直鎖を高度に配向させた後、加熱すると、エントロピー弾性に特徴的な吸熱を伴いながら、数十%もの巨大な収縮を生じて、元の無秩序な状態へ戻ることを確認した。

室温では硬く割れやすい酸化物ガラスも、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ことを示したもので、有機高分子のゴムでは対応できない高温下や酸化性環境などでの応用が考えられる。研究成果は12月1日発行の科学誌「Nature Materials」にオンライン版に掲載された。

●背景

エントロピー弾性は、外力によって規則的に配列した分子が、エントロピー増大則に従って元の不規則な状態へ戻ろうとする性質である。これまでにゴム、シリコン、ポリウレタン、硫黄などで確認されている。これらの材料に共通する構造上の特長は、重合度が高く、柔軟性に富んだ直鎖状の高分子が、物理的もしくは化学的結合により適度に架橋している点である。

固体のガラス領域と液体領域の中間にあたるゴム状領域で引き伸ばすと、架橋点間の直鎖状分子が配列し、力を除くと配列が解け、元の不規則な構造へ戻りながら収縮する。この際、体積が変化しない、収縮時に吸熱するなどの特異

な性質を示すことが知られている。

窓などに広範に使われている酸化ガラスは、通常、各原子が網目状に強固に連なった構造を有するため、ガラス転移温度 T_g 以上で引き伸ばすと、網目の切断や組み換えによって永久変形が生じ、力を除いてもエントロピー弾性によって形状が回復することはない。このようなゴム状物質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ガラスは見出されていなかった。

●研究成果

今回の研究では、有機ゴム構造を参考に、重合度が高く、共有結合性の高い直鎖が互いに緩やかに引き合った構造を有するガラス組成を検討した。その結果、複数種のアルカリ金属イオンを含有する混合アルカリメタリン酸組成「 $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$ 」において、直鎖の重合度が増し、直鎖間の相互作用力が低下し、柔軟性が大幅に増加した。

このガラスは、室温では一般のガラスと同様に等方的で、硬く割れやすいが、ガラス転移温度 T_g 近傍で加熱し、引き伸ばした状態で冷却すると、[図 1](#) に示すように、石英やサファイアと同程度の複屈折 Δn ([用語 4](#)) を示し、直鎖配向に起因した大きい異方性を発現することが分かった。

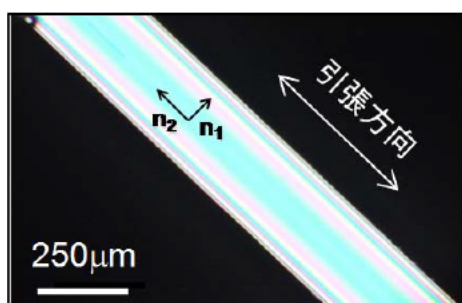


図 1 本研究で開発した異方性 $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$ ガラスの偏光顕微鏡写真。試料の複屈折は $\Delta n = |n_2 - n_1| = 0.0069$ 。

また、[図 1](#) の異方性ガラスを T_g 近傍で熱処理すると、[図 2\(a\)](#) に示すように、複屈折の大きさに応じて長さ方向に最大 35% 程度収縮し、かつ収縮前後で体積がほとんど変わらないことが明らかになった ([図 2\(b\)](#))。さらに、ガラスをはじめセラミックスや金属など多くの材料が、熱収縮する際に発熱を伴うのに対し、異方性ガラスは、[図 3](#) に示すように、吸熱を伴いながら収縮することも明らかになった。

以上より、有機ゴム構造を模擬した $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$ ガラスは、[図 4](#) に示すように、直鎖配向による大きな異方性を発現するとともに、エントロピー弾性によって吸熱を伴いながら元の不規則網目構造へ戻る際に、これまでの酸

化物ガラスでは類を見ない大きな収縮を示すことがわかった。

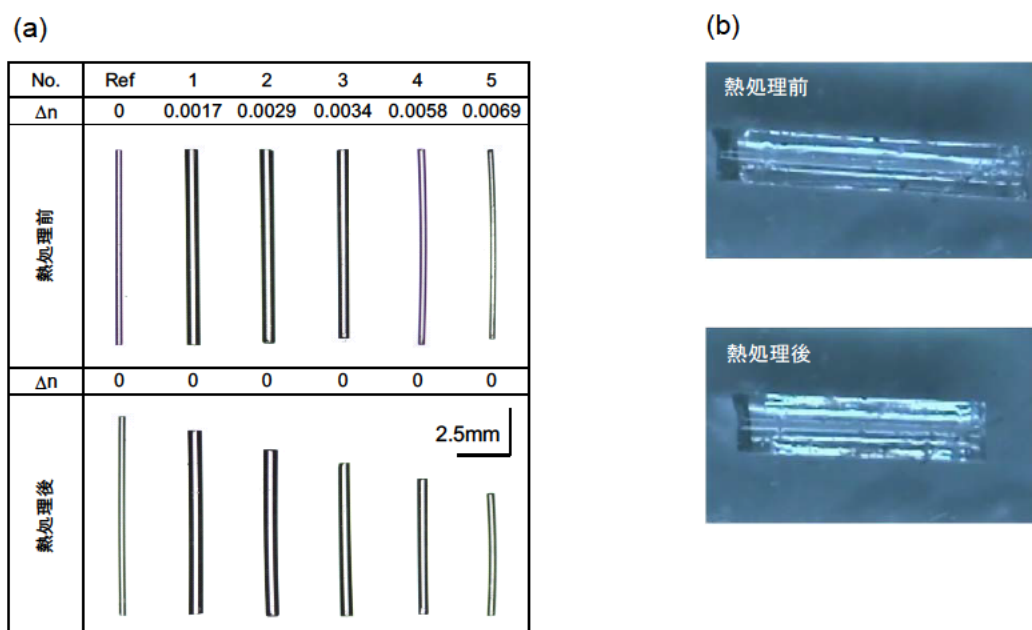


図 2 (a)複屈折 Δn の異なる 6 種類の $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$ ガラスをガラス転移温度 T_g +25°Cの温度で 15 分間熱処理した際の形状変化、(b) 拡大写真：熱処理により長さ方向に収縮、太さ方向に膨張し、体積はほとんど変化しない。

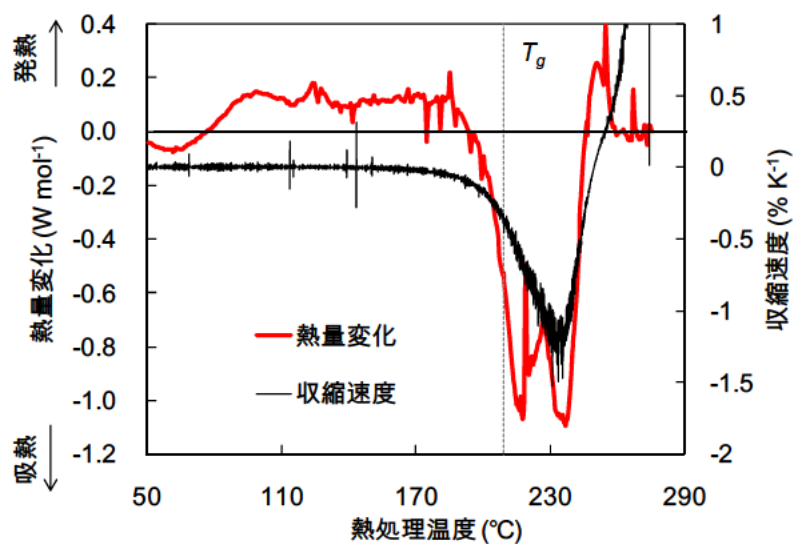


図 3 異方性 $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Cs}_{0.25}\text{PO}_3$ ガラスを室温から一定速度で加熱した際の熱量変化（赤線）と収縮速度（黒線）の関係。 T_g 近傍以上の温度領域で吸熱反応を伴いながら急激に収縮する。

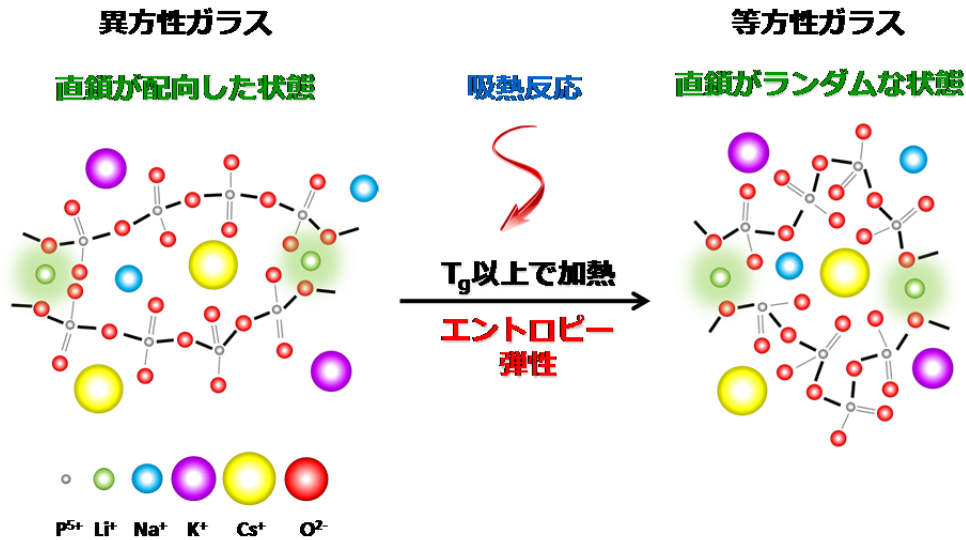


図4 異方性ガラスと等方性ガラスの構造モデル。引張冷却により直鎖が配向した状態の異方性ガラスを T_g 以上の温度で加熱すると、エントロピー弾性により吸熱を伴いながら収縮し、直鎖がランダムに並んだ等方性ガラスになる。

●今後の展望

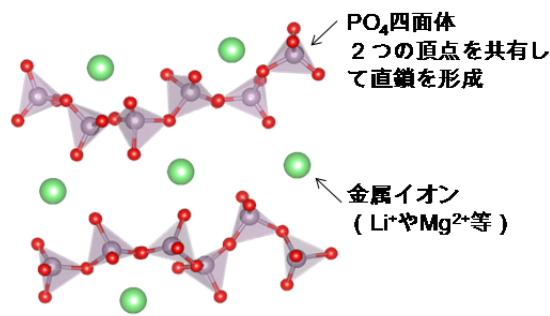
室温では硬く割れやすい酸化物ガラスも、内部構造を工夫すれば高温でゴムのように伸び縮みする特性を発現できる材料であることを実証した。今回の結果は、有機高分子のゴムでは対応できない高温下、酸化性などの条件下での応用が考えられる。また、今回の研究が契機となって、より優れた特性のゴム状ガラスの実現とその科学の進展が期待される。

●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。

【用語説明】

1. メタリン酸塩ガラス：基本構造単位である PO_4 四面体の4つの頂点のうち、2つの頂点を介して直鎖状（もしくはリング状）構造を形成したリン酸塩系ガラス。下図参照。



2. ガラス転移温度：過冷却液体状態から固体のガラス状態へ変化する温度。この温度領域を境に粘度は大きく変化し、比熱や熱膨張係数は不連続に変化する。
3. エントロピー弾性：外力によって規則的に配列（結晶）した分子が、エントロピー増大則に従って元の不規則な状態（非晶質）へ戻ろうとする際に生じる復元力。ゴムの特徴的な性質。
4. 複屈折：異方性材料に光が入射したとき、二つ以上の屈折光が現れる現象。

【論文名、掲載誌および著者】

- ・タイトル：Entropic shrinkage of an oxide glass（和訳：酸化物ガラスのエントロピー収縮）
- ・掲載誌：Nature Materials
- ・著者：Seiji Inaba, Hideo Hosono and Setsuro Ito
- ・DOI：10.1038/nmat4151

【問い合わせ先】

稲葉誠二(イナバ セイジ)
 旭硝子株式会社／中央研究所
 電子メール:seiji.inaba@agc.com
 電話:045-374-7631

東京工業大学広報センター
 電子メール:media@jim.titech.ac.jp
 電話:03-5734-2975