有機染料を溶解するサブミクロン微小液滴の分散による シリカガラスの均一染色

Uniform Coloring of Silica Glass by Dispersion of Submicron Droplets Dissolving Organic Dye

上村 佳大, 車田 研一

Yoshihiro Kamimura, Ken-ichi Kurumada

Received 15 February 2007 ; Accepted 20 April 2007

Sol-gel process is advantageous in coloring a glass with organic dye, since it does not require temperatures higher than 100 °C. However, coloring a glass by organic dye requires a dyeing solvent when the dye is not directly soluble in glass matrix. We showed that the dyeing solvent forms microdroplets in glass matrix to accommodate the organic dye for vivid coloring when sol-gel derived silica glass is successfully colored with organic dye. The size of the microdroplets is determined by the volatility of solvent during the drying process of silica glass, i.e., smaller volatility of solvent leads to larger microdroplets. Optical transparency of the dyed glass is retained when the final size of the microdroplets is much smaller than 1 μm with a use of relatively large volatility of the dyeing solvent.

Keywords : Silica glass, Organic dye, Coloring solvent, Submicron droplet, Transparency

1. 緒 言

ガラスの着色は古くから現在まで続いてきた技術である。特に、ガラスマトリクス中に金属イオンを溶かし発色させる方法が長い間主流として行われてきた。近年の趨勢としては、有機染料によるガラスの染色が望ましい場合が増えている。この主たる理由は、有機染料がカバーできる吸光波長領域や、発色のバリエーションが卓越して広いことである。しかし、ガラスの一般的な製造では 1000 °C 以上の高温が要されるため、有機染料による染色をプロセスへ直接組み込むことは難しい。この問題を回避するためには、低温でのガラス加工が可能なゾル-ゲル法が有利である。実際、ゾル-ゲル法によりシリカガラスを染色している例は今までも報告されている^{1~16)}。ゾル-ゲル法で最もよく使用されるシリカ源である珪酸テトラエチル (TEOS) に有機染料を溶解できれば、容易に有機染料

でのシリカガラスの染色は可能である。しかし、これには TEOS に有機染料が溶解する必要がある。TEOS に染料が全く不溶だったり、シリカの縮合反応が進むにつれて TEOS 中には溶解していた染料が粉状に析出するような場合は、上記の方法は採れない。実際 TEOS に全く不溶な有機染料も多いので、このような場合でも染色を可能にするような方法を考える必要がある。

一般に、有機染料の発色には適切な有機溶媒種を選択する。そのような適合する溶媒種をシリカガラスのマトリクス中に安定に保持できれば、保持された溶媒種に染料を溶解させることによりシリカガラスを有機染料で染色できるだろう。Rao らは、ローダミン 6G 染料を用いたシリカの染色では、この染料の発色溶媒であるジオキサンなどの有機溶媒を添加することが均一染色に有利にはたらくことを報告している¹⁷⁾。しかし、シリカガラスのマトリクスは稠密で強固なシロキサン結合 (稠密な三次元ネットワーク状の共有結合) から成るので、このマトリクスへ有機溶媒種を直接固溶させるのは難しい。実際、Rao らも有機溶媒がどのような形態でシリカガラス中に安定化され、発色に寄与するのかについては言及をしていない¹⁷⁾。おそら

国立大学法人横浜国立大学 環境情報研究院
(〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7) TEL 045-339-4307
Graduate School of Environment and Information Sciences,
Yokohama National University
(79-7, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501,
Japan)

Fig. 1 Structure formula of TPPD

くは、有機溶媒を微細な滴としてシリカマトリクス中に分散させるのが現実的な選択肢となろう。そのような分散有機溶媒滴のサイズは、諸々の工学的理由から可能な限り小さい方が望ましい。望むらくは、可視光では透明に見えるほど滴径を小さくできれば技術的には魅力的である。本研究で用いた有機染料は、ゾル-ゲル法で用いられる水、アルコール、TEOSのいずれにも完全に不溶である。この染料はアセトニトリルやケトン系の溶媒にはよく溶け、鮮やかな濃緑色を呈する。そこで本研究では、ゾル-ゲル反応の初期段階でその有機染料と適合する有機溶媒種を共存させ、良好な染色状態へ至る条件を探索した。その結果、染色状態とシリカマトリクス中の有機溶媒の微細な液滴状の存在形態は、緊密に相関することが分かったので報告する。また、その液滴の平均的な径を決める因子についても議論する。

2. 実験

2.1 試料作製

シリカガラスの原料としては、ゾル-ゲル法の出発原料として最もよく使用される珪酸テトラエチル（以下TEOS，多摩化学製高純度グレード）を用いた。染料は、テトラ（3-ジ（2-メチルブチル）アミノフェニル）フェニレンジアミノジクロリド（以下TPPD）である（Fig. 1）。この染料の発色に適合する有機溶媒として、アセトニトリルや種々のケトン系溶媒を用いた。用いた溶媒種は本文中にその都度記す。染料以外の試薬は、和光純薬（株）より購入した。染料は、（株）日立化成工業より提供を受けた。TEOSの加水分解は塩酸酸性条件下で行った。TEOS 0.025mol，水 0.1mol，1 mol/l 塩酸 1g を混合し，25℃で1時間攪拌してTEOSを加水分解し，シリカゾルを得た。

次に，2.5gの有機溶媒へTPPD染料0.1gを入れて溶解させ，上記のシリカゾルに対して質量割合で0.5%だけ混合した。この時点で，シリカゾルはTPPD染料由来の鮮明な濃緑色を呈する液体となる。これを直径9cmのステンレスシャーレへ流し込み，25℃の空気雰囲気中で乾燥し，TPPD染色シリカガラスを得た。

2.2 染色状態の評価等

染色状態の概要は肉眼で判別できる。微小溶媒粒滴のシリカガラス中での分散状態は，光学顕微鏡（オリンパスBX41）を用いて観察した。有機溶媒のシリカマトリクス中での残存の有無は，2時間の800℃，空気雰囲気中での焼成後の試料ガラス中での炭化の有無から判断した。また，今回の試料のような有機染料染色シリカは，粉碎して粉体状態で用いられることも想定されるので，粉碎されたガラス試料の染料の保持能も検討した。具体的には，試料の染色ガラス0.2gを直径50mmのメノウ乳鉢で30分粉碎した後，これをアセトニトリルへ浸漬し，25℃で24時間溶出試験を行った。24時間の浸漬後，浸漬媒のアセトニトリルの500nm～1100nmの波長領域での吸光測定を紫外吸光光度計（島津製作所UV-1650PC）を用いて行い，TPPD染料の溶出を調べた。TPPD染料は，アセトニトリルに溶解した状態で顕著な近赤外吸光を示すので，そのアセトニトリルへの溶出を確認することができる。

3. 結果と考察

3.1 染色状態と残留溶媒の有無

Fig. 2 (a, b, c) に，アセトニトリル，2-ヘキサノン，2-ヘプタノンそれぞれ染色溶媒として添加したときの試料外観を示す。(a)の場合，染料は完全に析出しており，ガラスは全く呈色していない。(b)ではガラスは均一に染色されており，透明である。(c)では染色自体は均一に起こったが，白濁しガラスの透明性は無くなった。Table 1に，各染色溶媒（7種類）を添加したときに得られた試料ガラスの状態を示す。表右部に各溶媒の1気圧での沸点と，800℃での焼成による炭素の残留の有無の結果を示した。溶媒の残留の有無と染色の有無は完全に相関しており，ガラスの染色には染色溶媒の残留が必要であることが分かった。また，沸点が相対的に高く揮発性の低い溶媒は残留する傾向があり，その結果染色が起こる。Table 1中の下4段の染色溶媒は，800℃での焼成後黒化するものでその残留が分かるわけだが，この黒化は染色溶

Fig. 2 Silica glass samples prepared with various dyeing solvents
(a) : acetonitrile, (b) : 2-hexanone, (c) : 2-heptanone

Table 1 State of silica glass samples dyed with TPPD

Dyeing solvent species	Dyed state	Transparent or opaque	Residual carbon after calcinations at 800 °C for 2h	Boiling point of dyeing solvent at 1 atom (°C)
Methyl ethyl ketone	Not dyed	—	No residual carbon	80
Acetonitrile	Not dyed	—	No residual carbon	82
2-Pentanone	Not dyed	—	No residual carbon	105
2-Hexanone	Dyed	Transparent	Present	127
Cyclopentanone	Dyed	Transparent	Present	130
2-Heptanone	Dyed	Opaque	Present	144
2-Nonanone	Dyed	Opaque	Present	192

媒がガラスマトリクスに稠密に包囲されるような形態で残存することを示唆する。もしも、表面に通じる「抜け道」を有するような形態で染色溶媒が残存すれば、800 °Cでの焼成後には完全酸化されてしまい黒化の原因となる炭素としてガラス中に残らないからである。このことは、上3段の揮発性が相対的に高い溶媒の場合、全くガラス中に染色溶媒が残存していなかったことも示唆する。また、稠密に包囲されるような形態は、微細滴状の形態であろうということも推測できる。

3. 2 染色状態の詳細な観察

Fig. 3 (a, b, c, d) に、ケトン系の染色溶媒を使用したときの染色ガラスの拡大図を示す。a→b→c→dの順に、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、2-ノナノンを添加した場合である。2-ペンタノンは、Table 1で示したようにガラス中に残存しないので、(a)では染色が全く起こっていない。(b)はFig. 2 (b)で示した透明で均一な染色ができた場合であり、拡大像でも均一な染色状態を示している。(c)はFig. 2 (c)で染色と白濁が同時に起きた場

Fig. 3 Magnified view of silica glass samples prepared with various dyeing solvents
(a) : 2-pentanone, (b) : 2-hexanone, (c) : 2-heptanone, (d) : 2-nonanone

Fig. 4 Maximum epifluorescent magnified view of fracture facet of silica glass samples prepared with dyeing solvents
(a) : 2-hexanone, (b) : 2-heptanone

合である。数～数十 μm の濃緑色の斑点が見える。これらは TPPD 染料を溶解した染色溶媒の微細滴で、染色ガラス中に一様に分散している。(d) でも同様の微細滴構造が見えるが、その径は全般に (c) のそれよりも大きい。これらの滴は、(c), (d) の場合にガラスの染色を可能にはしているが、滴径が $1\mu\text{m}$ よりも大きい場合、可視光の散乱や乱反射の直接の原因となり、染色ガラスを白濁させているものと考えられる。また、微細滴は溶媒の沸点が上がる（揮発性が下がる）ほど大きくなるようである。

実際の微細滴粒のすがた（形状、サイズや分散状態）をとらえるために、**Fig. 4** (a, b) に、染色溶媒にそれぞれ 2-ヘキサノンと 2-ヘプタノンを用いた場合の試料ガラスの断面を、光学顕微鏡（落射）の限界倍率で観察した写真を示す。(a) では肉眼での外観上透明性を保持しつつ均一な染色ができていたが、この場合でも染色溶媒の微細滴粒はシリカマトリクス中に密に分散している。(b) でも同様の微細滴粒が形成されているが、(a) と比較すると径は明らかに大きい。これより、基本的な染色機構（染色溶媒の微細滴粒の分散）は、染色ガラスの外観上の白濁の有無にかかわらず共通であることが分かった。なお、(a) では微細滴粒がわずかに $1\mu\text{m}$ 程度の間隔でランダムに分散して存在していることは分かったが、個々の滴粒の輪郭は光学顕微鏡では明確にはとらえられなかった。これは滴粒の径が可視光波長よりもはるかに小さくなっていることに起因すると思われる。対照的に、(b) では焦点が合う距離では滴粒の輪郭が比較的鮮明にとらえられており、滴粒の径が可視光波長よりは大きくなっていることが示唆される。(a) で透明性が保持されているのは、滴粒の径が高々サブミクロン程度で可視光の散乱や反射が少ないからと考えられる。Table 1

から、染色溶媒を残留させるためには蒸気圧が低い大分子量側の染色溶媒を添加するのが有利ではあるが、この場合滴粒の径は増大する傾向になる。その結果、染色シリカは染色自体は均一に起こるものの、滴粒による可視光の散乱や乱反射により白濁する。蒸気圧が高い低分子量側の染色溶媒を用いれば、シリカのマトリクス内に閉じ込められる滴粒の径は減少し、それが可視光の波長をはるかに下回るようになると透明性は保持できる。さらに染色溶媒の蒸気圧を上げると、染色溶媒がシリカガラスの乾燥固化過程のあいだに全て蒸発してしまい、染料はシリカマトリクス内に粉状固体として析出して染色能は失われる。

なお、染色溶媒種の沸点とそのシリカゾルとの親和性（溶解度）と滴粒径の関係は、以下のように説明される。理由 1) ; 沸点が高い溶媒は 25°C での乾燥・固化時に蒸発する割合が相対的に小さい。このため、シリカマトリクス側の縮合が進んで、それまでマトリクスに固溶していた染色溶媒が相分離するときにより多くの溶媒がまだ残存していることになる。このため、沸点が高い溶媒は、いざシリカマトリクスから分離して滴状構造を形成する段階で相対的に多く残存していることが推測される。理由 2) ; また、沸点が低い溶媒は相対的に分子量が小さく、TEOS の加水分解が完了した段階でのシリカゾル中には相対的に溶解しやすい。このため、シリカゾル中で縮合が進んで最終的に染色溶媒が相分離するタイミングが遅くなる。染色溶媒の揮発はこのあいだ間断無く継続するので、染色溶媒の残留量は揮発しやすい低分子量の溶媒ほど減るであろう。このため、最終的に形成される滴粒径は相対的に小さくなると考えられる。

3. 3 染色ガラスの粉砕時の染料保持安定性

Fig. 5 に、シリカガラスを粉砕し、アセトニトリル中で溶出試験を行った結果を示す。図中 1 と 3 のスペクトルは、それぞれ 2-ヘキサノン、2-ヘプタノンを染色溶媒として用い、染色ガラスを粉砕せずに浸漬した場合の結果を示す。これらの場合、双方ともほとんど吸光が見られず、TPPD 染料の溶出がほとんど起きなかったことを意味する。これは、染色溶媒の滴粒は稠密なシリカマトリクスに包囲されており、滴粒の破壊が起こらなければ内部の染液はシリカマトリクスの外へ流出しないことを示している。図中 2 と 4 のスペクトルは、それぞれ 2-ヘキサノン、2-ヘプタノンを染色溶媒として用い、染色ガラスを粉砕した場合の結果である。2-ヘプタノンをを用いた場合は 800nm ～ 1100nm での吸光が顕著であり、TPPD 染料のガラ

Fig. 5 Absorbance spectra of acetonitrile after elution test of various samples

- 1: dyed silica glass with 2-hexanone (not powdered)
- 2: dyed silica glass with 2-hexanone (powdered)
- 3: dyed silica glass with 2-heptanone (not powdered)
- 4: dyed silica glass with 2-heptanone (powdered)

スマトリクス外への溶出が起きたことが明らかである。これに対して2-ヘキサノンを用いた場合は、2-ヘプタノン使用の場合と比較して吸光ははるかに弱く、溶出は少なかったことを示している。ただし、2-ヘキサノンを用いた場合であっても、粉碎をしなかった場合と比較すると吸光度自体は有意に増加しており、染色ガラスの粉碎による溶出が全く起こらなかったわけではないことが分かる。内部に閉孔型の空隙(ポイド)を有する固体に外側から応力を掛けると、相対的に肉薄の部分に相当するポイドの内壁部から亀裂が生じ始めることが推測される。すなわち、マトリクス中の滴粒は、粉碎時に優先的に亀裂が生じるスポットであると考えられる。また、材料力学的に推測して、この傾向はポイド(染料溶液の微小滴粒)が大きいほど顕著であろう(グリフィスの理論)。このため、染色ガラスの粉碎時に滴粒が破壊されて中から染料溶液が出る確率は、滴粒の平均径が大きいほど増大すると考えられる。すなわち、Fig. 5は、より大きな滴粒が形成される2-ヘプタノン使用の場合のほう

が、2-ヘキサノンを使用した場合よりも粉碎時に内部の染料が外へ出る可能性が大きい。逆に、有機色素のシリカマトリクス内への安定保持のためには、小さい滴粒が形成される条件を選択した方が有利であることが分かった。

4. 結 言

- 1) シリカガラスマトリクス自体には完全に不溶な有機色素を染色に用いる場合、その色素に対応する染色用の有機溶媒をゾル-ゲル反応の初期段階にシリカゾル中に共存させることによりガラスの染色が可能である。
- 2) 上記の有機色素は微細な孤立型滴粒となってガラス中に分散している。有機色素はその滴粒内に閉じ込められた有機溶媒に溶解している。
- 3) 滴粒径は蒸気圧が大きい有機溶媒を用いるほど小さくなる。これは、シリカガラスの乾燥固化時に染色溶媒滴粒の乾燥も同時進行するからと考えられる。蒸気圧が大きすぎると染色有機溶媒が完全に気化してしまい、有機染料はシリカガラス内に固体として析出してしまうので、染色が不可能になる。
- 4) 上記の滴粒の径がサブミクロン以下であれば可視光の散乱や乱反射を抑えることができ、染色ガラスの透明性と均一な染色が同時に達成される。逆に、滴粒の径が1 μm を超えると可視光の散乱や乱反射により濁った外観を呈するようになる。
- 5) 上記の滴粒は孤立性の高い内包型構造をとっており、強制的に応力を掛けて滴粒を破碎したりしなければ中に閉じ込められた染料溶液は外へは出ず、安定にシリカガラスマトリクスの中に存在できる。また、この染料溶液の滴粒内安定保持能は、滴粒が小さいほど顕著である。

[謝辞] TPPD 色素の御提供をいただきました(株)日立化成工業総合研究所と、顕微鏡観察を全面的にサポートしてくださった横浜国立大学環境情報研究院荒牧賢治先生に感謝を表します。

References

- 1) Giesche, H. and E. Matijević: "Well-defined pigments: I. monodispersed silica-acid dyes systems", *Dyes and Pigment*, **17**, 323-340 (1991)
- 2) Lebeau, B., N. Herlet, J. Livage and C. Sanchez: "Optical properties of a near-infrared dye laser incorporated inside sol-gel matrices", *Chemical Physics Letters*, **206**, 15-20 (1993)
- 3) Parida, S. K. and B. K. Mishra: "Adsorption of styryl pyridinium dyes on silica gel", *J. Colloid and Interface Science*, **182**, 473-477 (1996)
- 4) Wu, G., A. Koliadima, Y. S. Her and E. Matijević: "Adsorption of dyes on nanosize modified silica particles", *J. Colloid and Interface Science*, **195**, 222-228 (1997)
- 5) del Monte, F. and D. Levy: "Spectroscopy and opti-

- cal properties of HITC-doped silica sol-gel glasses", *Optical Materials*, **13**, 17-25 (1999)
- 6) Binkowski, S., T. Jesionowski and A. Krysztafkiewicz : "Preparation of pigments on modified precipitated silicas", *Dyes and Pigments*, **47**, 247-257 (2000)
 - 7) Łaczka, M., K. Cholewa-Kowalska and K. Kogut : "Organic-inorganic hybrid glasses of selective optical transmission", *J. Non-Crystalline Solids*, **287**, 10-14 (2001)
 - 8) Bele, M., O. Siiman and E. Matijević : "Preparation and flow cytometry of uniform silica-fluorescent dye microspheres", *J. Colloid and Interface Science*, **254**, 274-282 (2002)
 - 9) Jesionowski, T. : "Synthesis of organic-inorganic hybrids via adsorption of dye on an aminosilane-functionalised silica surface", *Dyes and Pigments*, **55**, 133-141 (2002)
 - 10) Honbing, Z., C. Wenzhe, C. Jianchun and W. Minquan : "Dimerization of zinc tetrasulfophthalocyanine in sol-gel process", *Materials Science and Engineering B*, **100**, 119-123 (2003)
 - 11) Honbing, Z., C. Wenzhe, L. Guanghai and W. Minquan : "Dimerization of metallophthalocyanines in inorganic matrix", *Materials Science and Engineering B*, **100**, 113-118 (2003)
 - 12) Ohishi, T. : "An ethoxy-silano rhodamine B derivative and its application to surface coating on display devices", *J. Non-Crystalline Solids*, **332**, 80-86 (2003)
 - 13) Diaz-Flores, L. L., P. P. Horley, J. González-Hernández, J. J. Pérez-Bueno, Y. F. Vorobiev and P. M. Gorley : "Molecular aggregation and shape effects in the optical spectra of organic dye molecules in SiO₂ and SiO₂-PMMA matrices", *J. Physics and Chemistry of Solids*, **64**, 2409-2415 (2003)
 - 14) Eiden-Assmann, S., B. Lindlar and G. Maret : "Synthesis and characterization of colloidal fluorescent mesoporous silica particles", *J. Colloid and Interface Science*, **271**, 120-123 (2004)
 - 15) Costa, T. M. H., V. Stefani, M. R. Gallas, N. M. Balzarotti and J. A. H. da Jornada : "Fluorescent compacts prepared by the entrapment of benzoxazole type dyes into a silica matrix at high pressure", *J. Non-Crystalline Solids*, **333**, 221-225 (2004)
 - 16) Ding, J. Y., P. Y. Shih and C. K. Yin : "Photochemically stable fluorescence from hybrid of thionine/silica matrix", *Materials Chemistry and Physics*, **84**, 263-272 (2004)
 - 17) Rao, A. P. and A. V. Rao : "Studies on the effect of organic additives on the monolithicity and optical properties of the rhodamine 6G doped silica xerogels", *Materials Letters*, **57**, 3741-3747 (2003)