

ゾル-ゲル用有機顔料の熱分析

Thermal Analysis on Pigment for Colored Sol-Gel Glass

櫻井 芳昭* 木本 正樹* 夏川 一輝**
 Yoshiaki Sakurai Masaki Kimoto Kazuki Natsukawa
 中澄 博行***
 Hiroyuki Nakazumi

(2000年7月7日 受理)

The novel process for colored glass bottles and glass sheets by the sol-gel coating method using organic colorants has been developed. The color coating glass changed to colorless when they were heated at 400 °C. Products in the thermolysis of typical organic pigments for sol-gel colored coating of glass bottles, diketopyrrolopyrrole (C.I. Pigment Red 254), copper phthalocyanine (C.I. Pigment Blue 15:3), and disperse solutions containing those organic pigments, were analyzed with thermal gravimetric (TG) analysis, X-ray diffractometer, IR spectrometer, and GC-Mass spectrometer. Carbon dioxide and water were mainly detected by the IR spectroscopic analysis of the decomposed gasses in thermolysis of the organic pigments at 550 °C. When copper phthalocyanine were heated under the atmosphere until 1000 °C, copper turned to copper oxides as residue in the thermolysis. Actually, copper (I) oxide derived from these pigments were confirmed in silica matrix by X-ray diffraction and TG analysis. In the GC-Mass analysis of the products from convenient thermolysis of organic pigments in a small glass tube, some substituted benzene derivatives were detected.

キーワード：地球環境，リサイクル，着色ガラス，ゾル-ゲル着色法，有機顔料

1. 緒言

ガラスを着色させる新しい方法として、有機顔料を用いたゾル-ゲル着色法が開発されてきた¹⁻³⁾。この着色方法は、ガラス表面に着色した被膜をコーティングするもので、その着色成分に有機顔料を利用し、被膜の主成分はゾル-ゲル法で得られる二酸化ケイ素のゲル膜を使用する。この着色方法は、現在カラーディスプレイの高画質ブラウン管やカラーフィルターの新しい製造法に応用されている^{4,5)}。また、この着色技術を活用したリサイクルが容易な着色ガラスびんの新しい製造法も開発されている^{6,7)}。このような方法で製造された着色ガラスびんは、400℃以上に加熱することで、着色成分が分解し、どのような着色ガラスでも無色透

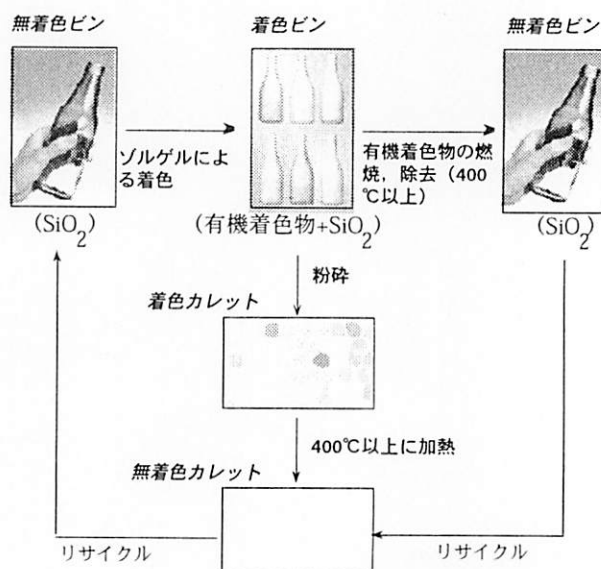


図1 ガラスビンリサイクルシステム
 The recycle system for glass bottles

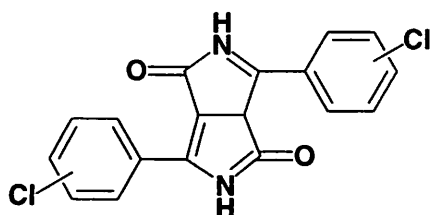
* 材料技術部 有機材料グループ
 ** 業務推進部 研究調整課
 *** 大阪府立大学 工学部

明に戻すことができ、リサイクルの際には色別回収の必要もなく着色ガラスのリサイクルが容易となる(図1)。このような分野に有機顔料を応用する場合、熱分解で有害物質を排出しないことが必要となる。しかしながら、有機染料や有機顔料の高温での熱分解や有機-無機複合薄膜の熱分解に関する研究報告は極めて少ない。そこで、本研究では、これら材料の熱分解に関する基礎的特性を明らかにするために、ゾル-ゲル着色に用いられる有機顔料とその分散液成分を熱重量分析、赤外線熱分解炉を用いて検討した。また、熱分解生成物をX線回折分析、質量分析によって明らかにした。

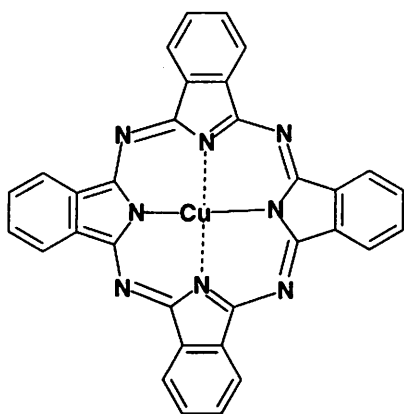
2. 実験

(1) ソル-ゲル着色用有機顔料および分散液

ゾル-ゲル着色用有機顔料として、市販のジケトピロピロール(C. I. Pigment Red 254, 顔料₁)および銅フタロシアニン(C. I. Pigment Blue 15:3, 顔料₂)を用い、また、これら顔料を2.5%、分散剤を2.5%含む2-プロ



顔料₁
ジケトピロピロール C. I. Pigment Red 254
(赤色)



顔料₂
銅フタロシアニン C. I. Pigment Blue 15:3(青色)

図2 実験に用いた顔料の名称および構造式
The chemical structures of the pigments

ピルアルコール溶液とした顔料分散液は富士色素製のFUJI ASLシリーズのものを用いた。ゾル-ゲル分散液としては、重量比でフェニルトリメトキシシラン(PTMS):2-プロピルアルコール:水:有機顔料=1:11:0.2:0.1となるよう調整した溶液に触媒量の酸を加え、室温で2時間攪はんした溶液を使用した。

(2) 熱重量分析およびX線回折の測定

測定試料として、顔料₁、₂の粉末2mgまたは顔料分散液またはPTMSを含むゾル-ゲル分散液から溶媒をエバポレーターで除去した残渣10mgを用いた。測定は、セイコー電子製熱重量計EXSTAR6000を用いて、室温から1000℃まで加熱したときの重量変化を計測した。測定条件は、アルミナを標準物質として、混合キャリアーガス(窒素:酸素=4:1)を毎分200ml流し、昇温速度20℃/minであった。また、1000℃まで加熱後、残渣の粉末を理学電機製RINT2500を用いてX線回折測定(CuのK α 線を使用)をした。

(3) 熱分解で発生するガスの分析

熱分解で発生するガスの分析は、顔料分散液5 μ lをサンプルびんに採取し、600℃に加熱して発生するガスを日本電子製質量分析計JMX102A(キャピラリーカラム:HP-5; キャリヤーガス:He/ 50ml/min)で分析する方法と真空理工製赤外線ゴールドイメージング炉MR-39Hを用いて、分散液の350℃または800℃加熱した時発生するガスを同じ質量分析計で分析する方法で行った。赤外線加熱炉を用いる場合、液体試料は100 μ lを赤外線加熱炉の直径8mmの所定の位置に採取し、はじめに85℃で5分間加熱して溶媒を除去した後、6ないし12秒で350℃または800℃に急速加熱し、発生するガスを直接質量分析計に導入して測定を行った。なお、分解ガスの赤外分光分析は、熱重量分析時の550℃で発生したガスを直接赤外分光光度計(Perkinelmer IR7)のガス用セルに導入して測定を行った。測定は、混合キャリアーガス(窒素:酸素=4:1)を毎分200ml流して行った。

3. 結果と考察

(1) ソル-ゲル着色用有機顔料および分散液成分の熱重量分析

ゾル-ゲル着色用有機顔料として用いた顔料₁、顔料₂およびこれらの顔料を含む分散液から溶媒を除去した固形分の熱分解重量分析(T-G)の結果を図3~6に示す。なお、測定条件は、アルミナを標準物質として、混合キャリアーガス(窒素:酸素=4:1)を毎分200ml流し、昇温速度は20℃/minである。

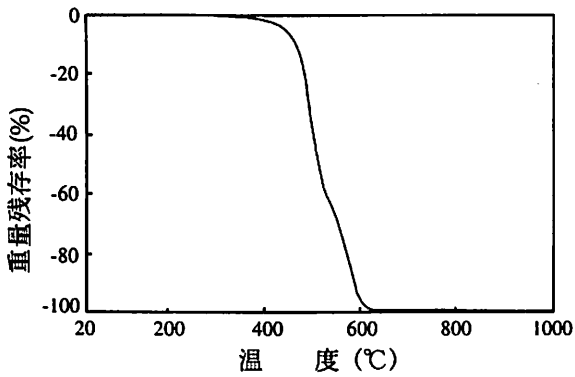


図3 顔料1の熱重量曲線
T-G curve for the pigment 1

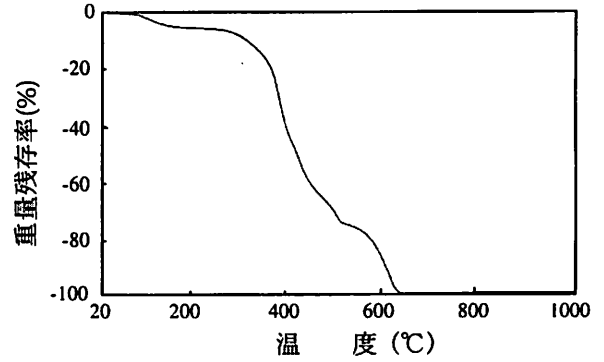


図4 顔料1を含む分散液から溶媒を除去したものの熱重量曲線
T-G curve for the solid matter obtained by drying the dispersed solution including pigment 1

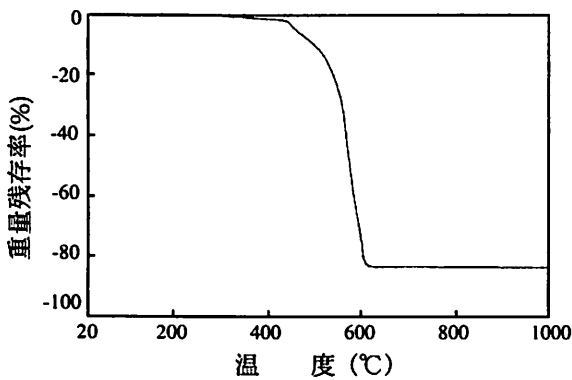


図5 顔料2を含む分散液から溶媒を除去したものの熱重量曲線
T-G curve for the solid matter obtained by drying the dispersed solution including pigment 2

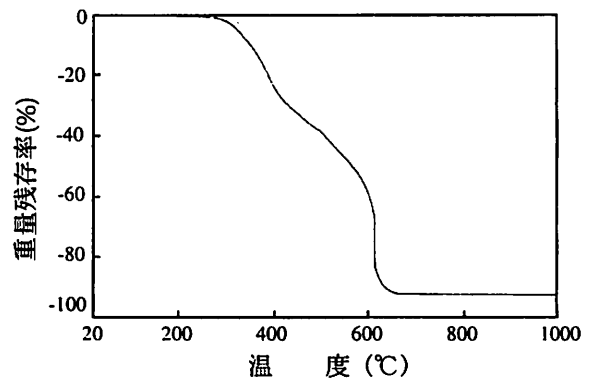


図6 顔料2を含むゾル-ゲル分散液から溶媒を除去したものの熱重量曲線
T-G curve for the solid matter obtained by drying the dispersed sol-gel solution including pigment 2

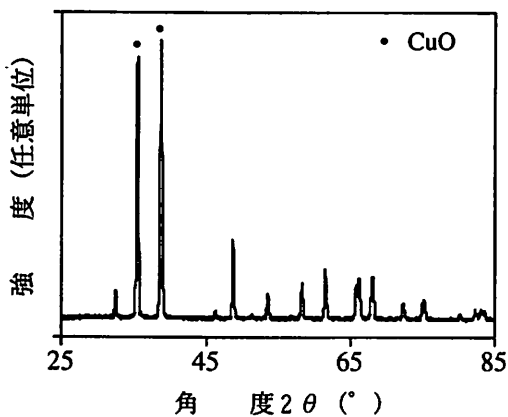


図7 顔料2を含む分散液の燃焼後の残査のX線回折図 X線: CuK α 線
X-ray diffraction pattern of the ash obtained by a combustion of the dispersed solution including pigment 2 (X-ray: CuK α)

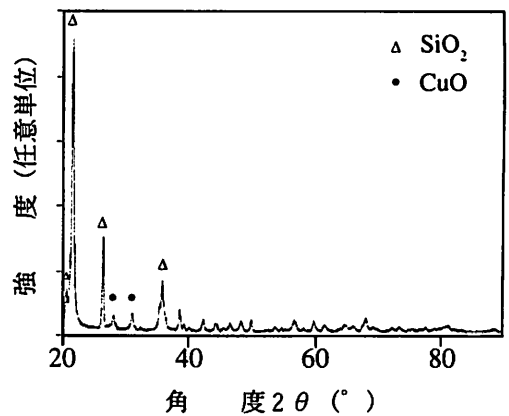


図8 顔料2を含むゾル-ゲル分散液の残査のX線回折図 X線: CuK α 線
X-ray diffraction pattern of the ash obtained by a combustion of the dispersed sol-gel solution including pigment 2 (X-ray: CuK α)

顔料1単独では、400℃から重量減少が認められ、この温度から分解または昇華が生じているものと思われる。また、顔料1を含むゾル-ゲル分散液では、100～400℃の間でも一部重量減少が認められることから、この減少は微量の2-プロピルアルコールの蒸発、アルコキシシラン中の有機成分の熱分解、分散剤の熱分解によるものと考えられる。このゾル-ゲル分散液の熱分解後の残査は約2%であった。

顔料2だけの熱分解で15.2%の残査が認められた(図5)。この残査のX線回折分析を行ったところ図7のデータが得られた。既知物質のX線回折パターンとの照合で、この残査のパターンは酸化銅(I)(CuO)と一致した。顔料2に含まれる銅がすべて酸化銅に酸化された場合の計算値は、13.7%となることから、実験値とほぼ一致し、顔料2は空気中での熱分解により含まれる銅イオンはすべて酸化銅(融点1236℃)になると考えられる。また、顔料2を含むゾル-ゲル分散液では、200～400℃ですでに熱分解が始まり、1000℃まで加熱しても残査が7%程度認められた(図6)。この残査のX線回折パターンは図8のようになった。既知物質のX線データとの照合からこの残査は、微量の酸化銅(I)を含む二酸化ケイ素であることがわかった。

また、他の金属を含む顔料の熱分解では、金属イオンはいずれも酸化されて金属酸化物として残存することから⁹⁾、ガラスの熔融温度でも気散することなく金属酸化物としてガラス組成の中に含まれる可能性がある。しかしながら、300mlのガラスびん(重量200g)を本研究で用いたゾル-ゲル分散液を用いて着色する場合、使用する塗布液は、その膜厚から750mg程度と考えられ、ガラス1本当たりに残存する遷移金属酸化物

は、先の熱分析の結果から14.25 ppm程度となる。この値は、無色のガラスびんに含まれる他の金属イオンの値に比べ、無視できるほど小さい。たとえば、英国無色ピンの組成は、 Al_2O_3 : 0.32%, Fe_2O_3 : 0.08%, Na_2O : 14.35%, K_2O : 1.35%, CaO : 9.85% および残り SiO_2 である⁹⁾。ここで、着色に影響を与えるイオンは Fe^{3+} イオンであるが、先ほどの遷移金属酸化物の量と比べると、きわめて大きいことがわかる。また、銅が一価のイオンとして存在すれば、無色である。

(2) ゾル-ゲル着色用有機顔料の熱分解生成物の分析

有機顔料の熱分解生成物の分析は、熱重量計の熱天秤上で発生するガスを赤外分光光度計に直接導入する方法と電気炉または赤外線炉で所定温度に試料を加熱し、発生するガスを捕集し、ガスクロマトグラフが備わった質量分析計で分析する方法で行った。

T-G測定時の発生するガス分析では、顔料1の550℃付近で発生するガスの赤外吸収スペクトルを測定した。顔料1の結果を図9に示す。3500～3800 cm^{-1} に H_2O の伸縮振動、2300～2400 cm^{-1} に CO_2 の伸縮振動が強く認められることから、顔料1の加熱燃焼により H_2O と CO_2 が主に発生し、他の分解ガスは赤外吸収スペクトルでは認められなかった。測定は、混合キャリアガス(窒素:酸素=4:1)を毎分200ml流して行った。

顔料1を含む分散溶液を600℃に加熱したときに発生するガスの質量分析結果を図10に示す。質量分析から推定される微量の分解生成物は、多種類のクロロベンゼンやさらに脱クロル化したフェノールやアセトフェノンであった(表1)。一方、顔料2を含む分散溶液の600℃での熱分解では、ベンゾニトリル、テレフタルニトリル、フタルイミドが主な微量分解生成物とし

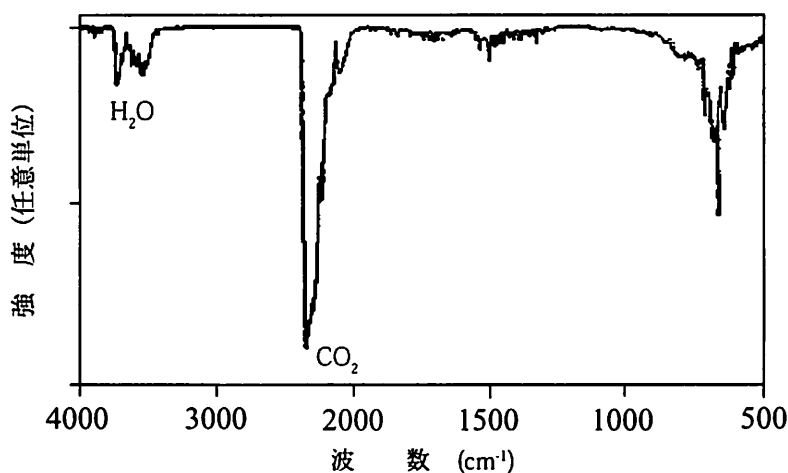


図9 顔料1を550℃で燃焼したときに発生するガスの赤外スペクトル
FT-IR spectra of the gas combusted at 550°C of pigment 1

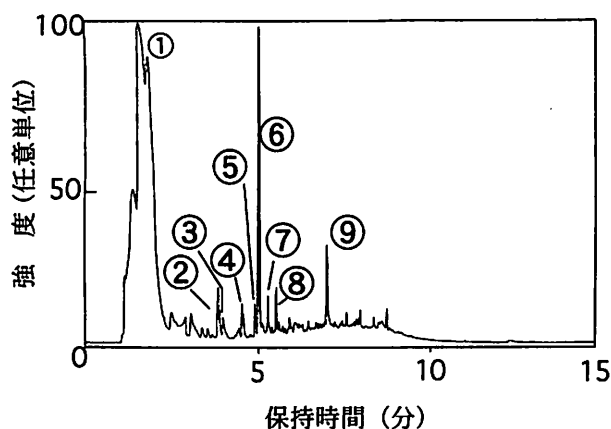


図10 顔料1を含む分散液を600℃程度に加熱したときに発生するガスのクロマトグラム

The gas chromatogram combusted at 600°C for the dispersed solution including pigment 1

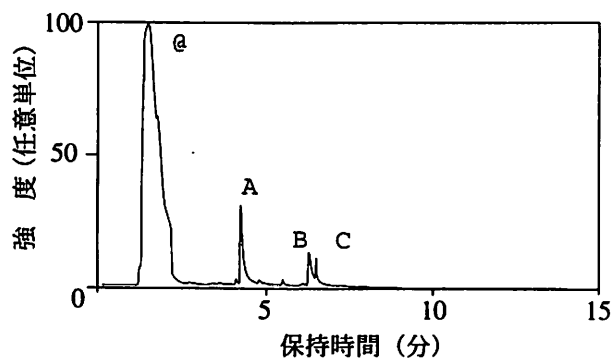


図11 顔料2を含む分散液を600℃程度に加熱したときに発生するガスのクロマトグラム

The gas chromatogram combusted at 600°C for the dispersed solution including pigment 2

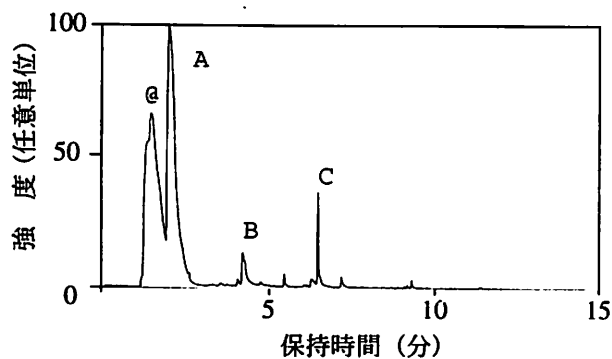


図12 顔料2を含むソル-ゲル分散液を600℃程度に加熱したときに発生するガスのクロマトグラム

The gas chromatogram combusted at 600°C for the dispersed sol-gel solution including pigment 2

表1 顔料1を含む分散液から発生すると推定される化合物

The presumed compounds from the combustion of the dispersed solution including pigment 1

ピーク番号	推定される化学構造と名称
①	空気
②	<chem>Cc1cccc(Cl)c1</chem> m-クロロトルエン
③	<chem>Oc1ccccc1</chem> フェノール
④	<chem>C(=O)c1ccccc1</chem> アセトフェノン
⑤	<chem>O=Cc1ccc(Cl)cc1</chem> 4-クロロベンズアルデヒド
⑥	<chem>N#Cc1cccc(Cl)c1</chem> 3-クロロベンソニトリル
⑦	<chem>Oc1ccc(Cl)cc1</chem> p-クロロフェノール
⑧	<chem>C(=O)c1ccc(Cl)cc1</chem> 4'-クロロアセトフェノン
⑨	<chem>Nc1ccccc1C(=O)N</chem> 2-クロロベンズアミド

表2 顔料2を含む分散液から発生すると推定される化合物

The presumed compounds from the combustion of the dispersed solution including pigment 2

ピーク番号	推定される化学構造と名称
①	空気
②	<chem>N#Cc1ccccc1</chem> ベンソニトリル
③	<chem>N#Cc1ccc(C#N)cc1</chem> テレフタロニトリル
④	<chem>O=C1NC(=O)c2ccccc12</chem> フタルイミド

表3 顔料2を含むソル-ゲル分散液から発生すると推定される化合物

The presumed compounds from the combustion of the dispersed sol-gel solution including pigment 2

ピーク番号	推定される化学構造と名称
①	空気
②	<chem>c1ccccc1</chem> ベンゼン
③	<chem>N#Cc1ccccc1</chem> ベンソニトリル
④	<chem>O=C1NC(=O)c2ccccc12</chem> フタルイミド

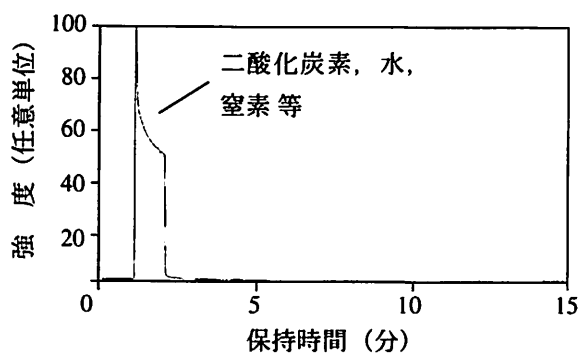


図13 顔料1を含むゾル-ゲル分散液を溶媒除去後直接800℃に加熱したときに発生するガスのクロマトグラム

The gas chromatogram of the combustion gas at 800°C for the dispersed sol-gel solution including pigment 1

て検出された(図11および表2)。また、顔料2を含むゾル-ゲル溶液では、ベンゼン、ベンゾニトリル、フタルイミドが主成分となった(図12および表3)。表1～3中の化合物は、図10～12中に示した各ピークの質量スペクトルを米国 商務省 国立科学技術研究所(NIST)所有の質量スペクトルと照合し、類似性が高かった化合物である。なお、分散剤の熱分解生成物は、350℃での熱分解で観察され、いくつかのブチルエステルが検出されたが、これら誘導体は600℃での熱分解では認められなかった。しかしながら、顔料1を赤外線炉で800℃まで瞬時に加熱すると微量分解生成物の発生は認められず、すべて二酸化炭素、水、窒素等に分解燃焼すると考えられる(図13)。

4. 結 言

ガラスびんの着色に用いるゾル-ゲル着色用有機顔料の熱分解生成物を分析するために、代表的な顔料として、ジケトピロロピロール(C.I.PigmentRed254)、銅フタロシアニン(C.I.PigmentBlue15:3)、それらを含む分散液の熱分解挙動について調べた。これら顔料の熱重量分析、X線回折分析の結果から、銅フタロシアニンに含まれる銅元素は1000℃の加熱でも酸化銅(II)などの金属酸化物として残留し、ゾル-ゲル分散液の熱分解でも二酸化ケイ素の中に微量の金属酸化物として一部残存することが明らかとなった。

550℃のこれら有機顔料の熱分解では、大部分、二酸化炭素、水に燃焼分解することが、分解ガスの赤外分光分析から明らかとなった。しかしながら、塩素原子を含む赤色顔料の熱分解から、多置換塩素芳香族化合物が微量ながら認められた。

これらのことを考慮に入れると、着色ガラスびんの燃焼は、リサイクルを考えた場合、ガラス熔融温度(1300℃)以上の高温炉あるいは瞬時加熱が可能な炉で行い、環境に影響を及ぼす顔料の発生を抑えることが非常に重要である。

謝 辞

本報告は、平成9～11年度地域コンソーシアム研究開発事業の一環として、NEDOから委託された研究結果の一部である。

参考文献

- 1) H. Nakazumi, S. Amano, S. Sakai: Proc. SPIE (Sol-Gel Optics III), 2288, 356 (1994)
- 2) H. Nakazumi, T. Itoh: J. Soc. Dyers Colour, 111, 150 (1995)
- 3) 技術情報協会編：有機・無機ハイブリット材料技術資料集 pp. 208-214 (1999)
- 4) 伊藤武夫, 松田秀三, 清水和彦：東芝レビュー, 45, 831 (1990)
- 5) H. Tsushima, M. Kawabata, I. Sumiyoshi, M. Yokoyama: SID 94, DIGEST, 936 (1994)
- 6) H. Nakazumi, T. Ikai, K. Tadanaga, T. Minami, M. Ueda, M. Funato, H. Kanazawa, Proc. XVIII Int. Cong. on Glass, pp.112-117(1998)
- 7) H. Nakazumi, K. Ishii, Y. Sakashita, T. Ikai, K. Tadanaga, T. Minami, M. Ueda, M. Funato, H. Kanazawa, K. Natsukawa, Y. Sakurai: Proc. 2nd Int. Coating on Glass 1998, pp. 114-119 (1998)
- 8) 櫻井芳昭, 夏川一輝, 中澄博行：色材研究発表会講演要旨集, p71-72 (1998)
- 9) 森谷太郎, 成瀬 省, 功刀雅長, 田代 仁編：ガラス工学ハンドブック, 朝倉書店, 618(1963)