

技術ノート

リサイクルしやすい着色ガラスの作製

陸井史子* 上部隆男*

Study on the production of colored glasses which can be easily recycled

Fumiko KUGAI and Takao UWABE

1. はじめに

ガラスびんは再熔融するとガラスに再生できるので、本来はリサイクルに適している。しかし、従来からの着色びんは銅や鉄などの遷移元素で着色されており、再熔融しても着色原因となる元素が残るため、異なる色のガラスが混ざると色むらなどが起こる。そのため、「無色」「茶色」「その他の色」の3種に分別回収されたびんのうち、「無色」と「茶色」はガラスびんにリサイクルされているが、「その他の色」は一部が舗道用骨材などに有効活用されているだけで、多くが廃棄されている。

そこで、リサイクルしやすいように、再熔融すれば無色になるびんが求められ、着色膜を無色びんにコーティングして着色びんを製造することが始められた^{1, 2)}。これは、有機色素が、ガラス熔融の際の高温で分解することを利用している。しかし、この新たな製造方法は、現在大手企業が行っているのみである。

本研究では、ゾルーゲル法による有機-無機複合体を母剤(マトリックスゾル)にし、有機色素を分散させた膜の簡易な作製方法とその物性について検討した。

2. 実験方法

2.1 着色膜の作製方法

着色膜の作製手順を図1に示す。

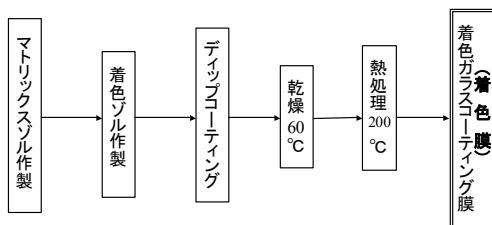


図1 コーティング膜の作製手順

金属アルコキシドとシランカップリング剤、水、触媒をアルコール溶媒に混ぜてマトリックスゾルを作製し、10日間熟成させた後に、有機色素を分散させた溶液を加

えて着色ゾルを作製した。次に、デイッピング法によりスライドガラス上にウェットゲル膜をコーティングし、乾燥(60℃)と熱処理(200℃)を行って着色膜を作製した。また、比較として、マトリックスゾルから無色の膜を作製した。主成分の調合比を表1に示す。

表1 主成分の調合比(モル比)

ゾルの種類	金属アルコキシド			シランカップリング剤	
	TMOS	TEOS	TTIP	VTES	MOPS
A	1.5		1	3	3
B	1.5			3	3
C	3			3	3
D	6			3	3
E	12			3	3
F		1.5	1	3	3
G		3		3	3
H		6		3	3

TMOS: $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ TTIP: $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$
 TEOS: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ VTES: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 MOPS: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

2.2 膜の評価

膜の外観を顕微鏡およびビデオマイクロスコープにて観察した。外観にくもりや色むらなどが無いものについて、引っかき硬度試験(鉛筆法)およびサンシャイン・ウェザーメーターによる100時間の耐候性試験を行った。耐候性試験は、半年間屋外に放置することを想定した。

着色膜の耐久性試験として、耐水性・耐酸性・耐アルカリ性試験を行った。試験方法は、それぞれ脱イオン水、0.1N塩酸、0.1N水酸化ナトリウム水溶液に、膜の半分程度を浸して、温度一定で60分間保持し、溶液の着色の有無と洗浄後の膜の観察を行った。

2.3 高温での消色の確認

着色膜を一定温度に加熱し、加熱温度による分光透過率の変化を、分光光度計を用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 着色膜の作製方法についての検討

ゾル作製時に沈殿が生じやすいため、試薬の混合方法も含めた検討が必要であった。TTIPは、脱水アルコール

*材料技術グループ

ルに混合しておき、超音波洗浄器中で撹拌しながら他の成分に添加する必要がある。TMOSはシランカップリング剤とは分けて反応させてから混合する必要がある。TEOSは一緒に混合しても平滑な膜が得られ、TEOSでは比較的簡易な方法でゾルが作製できた。

組成AとFのようにTTIPを含む場合、手順が複雑で、ゾル作製時の湿度に注意が必要なことや黄変するという短所があった。一方で、Aにフタロシアニンブルーを加えた着色ゾルA-1(表2)では、ゾル作製から一年以上平滑な膜が得られ、長期保存が可能という長所があった。

TTIPを含まない場合、アルコキシシラン(TMOS・TEOS)の少ない組成B・C・Gは、膜が固まりにくく、凹凸や気泡ができた。TMOSの多いEでは、固化しやすく、その着色ゾルは10日後には保存容器中で完全に固まっていた。アルコキシシランとシランカップリング剤が1対1のDとHでは平滑な膜が得られた。ただし、D-1では半年で保存中のゾルが固化した。

色素によっても着色ゾルの性質が変わる。顔料のフタロシアニンブルーと染料のローダミンBからは平滑な膜が得られたが、前者は固化するまでの期間が短くなった。フタロシアニンやインジゴでは沈降や色むらが起こり、改善するには適当な分散剤を添加する必要がある。

このほか、影響する要因が複数有り、同じゾルでもくもりや剥離しやすさに差が見られることがあった。要因を整理し、再現性をあげる事が課題に残る。

3.2 膜の評価

図2はくもりのある膜を拡大したもので、色素が偏在しているのがわかる。無色の膜のくもりでも同様の模様が見られ、ゾルの有機成分の濃度に偏りが生じたためと考えられた。

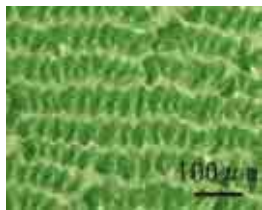


図2 顔料の偏在

表2は、くもりのない平滑な膜の硬度と耐候性試験の結果である。平滑な膜では、8H以上の硬度が得られた。フタロシアニンブルーでは硬度が低下したが、耐候性試験による変化はなかった。硬度は、色素の量を減らすことで改善が可能と考えている。ローダミンBは、硬度は高いが、耐候性は劣っていた。

表2 コーティング膜の評価

ゾル	色素	外観	耐候性	硬度	備考
A-0	なし	○	○	9H	高湿度によりくもりの発生 黄変しやすい
A-1	フタロシアニンブルー	○	○	9H	
D-0	なし	○	○	9H	くもりのない試料もあり
D-1	フタロシアニンブルー	○	○	8H	
D-2	ローダミンB	○	退色	9H	
F-0	なし	△	未試験	9H	
F-1	フタロシアニンブルー	○	○	8H	
H-0	なし	○	○	9H	
H-1	フタロシアニンブルー	○	○	8H	

外観○:くもり等なし、外観△:筋状にくもり、耐候性○:試験の前後で変化なし

次に、耐久性試験の結果を表3に示す。着色膜の化学的性質はガラスの性質と似ており、酸には強くアルカリに弱い。

表3 耐久性試験の結果

ゾル	色素	耐水性	耐酸性	耐酸性	耐アルカリ性
		96°C	(23.9°C)	(60°C)	(24.9°C)
A-1	フタロシアニンブルー	○	○	○	×
D-1	フタロシアニンブルー	○	○	○	×
D-2	ローダミンB	△	○	○	△
H-1	フタロシアニンブルー	○	○	○	×

○:膜・溶液に変化なし、△:一部剥離または溶液に着色、×:剥離または溶解

3.3 高温での消色の確認

図3は、着色ゾルA-1から作製した膜の加熱温度による分光透過率の変化である。加熱温度が250°Cまでは光の吸収に変化がなく、それ以上の温度では吸収が弱まり、350°C以上では消失した。ローダミンBでは、250°Cから吸収が弱まり、400°Cで完全に無色になった。これらから、高温では色が消えることが確認できた。

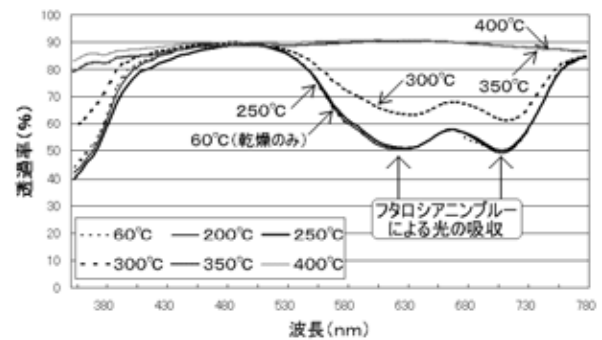


図3 加熱処理した膜の透過率

4. まとめ

ゾルゲル法により、平滑で、鉛筆硬度8H以上、100時間の耐候性試験で大きな変化が見られない膜が得られた。また、TEOSを用いる場合は、比較的簡易な方法で作製可能であった。作製した着色膜は、高温で色が消え、リサイクルの際に色が残らないことが確認された。

しかし、実用化には、耐アルカリ性などの改善や再現性の向上が課題として残っている。

参考文献

- 平成9年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託リサイクル等環境技術研究開発(I)成果報告書、財団法人クリーン・ジャパン・センター(1998)。
- 平成9年度「リサイクルに適した機能性薄膜の新規製造法と着色ガラスへの応用に関する研究開発」(第1年度)成果報告書、新エネルギー・産業技術総合開発機構(1998)。

(原稿受付 平成15年7月31日)