

実験・技術・調査報告・Report

金属アルコレートを原料とする酸化物繊維の製造 ——水及び酸の添加による紡糸可能な $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系アルコレート溶液の調製——

神谷寛一・作花済夫・伊藤 敏

(三重大学 工学部 工業化学科)

酸化物に換算した組成が重量比で $10 \text{TiO}_2 \cdot 90 \text{SiO}_2$, $30 \text{TiO}_2 \cdot 70 \text{SiO}_2$ 及び $50 \text{TiO}_2 \cdot 50 \text{SiO}_2$ となるように、チタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{O-iso C}_3\text{H}_7)_4$) とシリコンテトラエトキシド ($\text{Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_4$) を混合し、 30°C で炭酸ガスと水蒸気を吹き込み、その後室温 (約 20°C) で、水及び塩酸を添加して加水分解させ、粘稠で紡糸可能な溶液を得ることができた。炭酸ガスと水蒸気による前処理を行わないと、水及び塩酸をエチルアルコールとともに加えたとき、局部的な加水分解が起こり沈澱を生じ、曳糸性のある溶液は得られなかった。炭酸ガスによる前処理を 15 時間以上行い、その後加える水の量をアルコレートの加水分解が完結するのに必要な量の $0.5 \sim 0.6$ 以下としたときは溶液の曳糸性は加える塩酸の量に依存し、塩酸の量がアルコレートに対してモル比で $1.0 \sim 4.0 \times 10^{-4}$ の範囲のとき繊維を得ることができた。炭酸ガスによる前処理を長くするほど、塩酸と水の添加により溶液が紡糸可能な状態に到達する時間を短縮できた。三つの酸化物組成に対応する繊維を 500°C で加熱し、透明な酸化物ガラス繊維を得た。 (5/30/1977 受付)

Preparation of Oxide Fibers from Metal Alcoholates ——Preparation of Spinnable Solution of Alcoholates for the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ System by Adding Acid and Water——

Kanichi KAMIYA, Sumio SAKKA and Satoshi ITO

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu-shi, 514)

The viscous and spinnable alcoholate mixtures of $\text{Ti}(\text{O-iso C}_3\text{H}_7)_4$ and $\text{Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_4$ corresponding to the oxide composition of $10 \text{TiO}_2 \cdot 90 \text{SiO}_2$, $30 \text{TiO}_2 \cdot 70 \text{SiO}_2$ and $50 \text{TiO}_2 \cdot 50 \text{SiO}_2$ by weight were prepared by hydrolysis by adding hydrochloric acid and water at ambient temperature (ca. 20°C) after bubbling with CO_2 gas and water vapor at 30°C . Without pretreating with CO_2 gas and water vapor, the addition of HCl and water as alcoholic solution, even by very low concentrations, to the solution of the alcoholates caused undissolved white streak of locally hydrolyzed alcoholate which made the drawing fiber from the solution impossible. Pretreating the solution of alcoholate with CO_2 gas and water vapor for longer than 15 h allowed the addition of HCl and water with no undissolved precipitate, and made the solution spinnable. When the amount of water added after pretreatment was limited up to $0.5 \sim 0.6$ of that required for the complete hydrolysis of the alcoholates, spinnability of the solution depended mainly on the amount of added HCl. Fibrous materials corresponding to the composition of $10 \text{TiO}_2 \cdot 90 \text{SiO}_2$, $30 \text{TiO}_2 \cdot 70 \text{SiO}_2$ and $50 \text{TiO}_2 \cdot 50 \text{SiO}_2$ could be drawn from the solutions pretreated for 20 h only when the molar ratio of the added HCl to alcoholates was in the range between 1.0 and 4.0×10^{-4} . By increase of pretreatment time, larger amount of HCl could be added to have spinnable solution, and time required for the solution to reach spinnable state shortened. Transparent glass fibers were obtained by heating the fibrous materials to 500°C .

[Received May 30, 1977]

1. 緒 言

Ti, Al 及び Si を含む金属アルコレートの適当量を、無水アルコールを溶媒として混合し、混合溶液を大気に曝して放置するとゆっくりと加水分解がおこり、混合溶液は次第にゲル状固体となる。これを 500~700°C まで加熱して、有機物残渣や水を除くと $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の非晶質固体が得られる^{1),2)}。加水分解及びゲル化をフィルム状で行えば、種々の酸化物系の非晶質薄膜を作ることができる^{3)~5)}。

著者らは、アルコレート混合液体を大気中に曝したとき加水分解が進行する途上で、ゲル化直前に液に曳糸性が現われることを利用して、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系⁶⁾及び $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系⁷⁾酸化物繊維を調製した。この方法では、アルコレートを混合しさえすればよく、特別の操作や添加物を必要としない。しかし、加水分解の速度が放置時の温度や湿度によって著しく変化するので、実際に応用する場合には、温度および湿度を長時間制御することが必要であり、また溶液に曳糸性が発現するまで長時間待たねばならないという不便点がある。

この点を改善するため、すなわち処理時間を全体として短縮し、温度及び湿度の長時間の制御を必要としない方法を見出すことを目的として本研究を行った。このため、まず水と酸とを添加することを試みたが、攪拌混合したアルコレート溶液に水または、アルコール水溶液を加えるだけでは曳糸性を示す溶液を調製することはできず、加水分解の触媒として少量の酸（塩酸）を水及びエチルアルコールとともにアルコレート混合溶液に加えても白濁が生じ、紡糸することはできなかった。そこで、つぎにアルコレート混合溶液を大気中に放置して加水分解させる場合と条件が似ており、しかも加水分解が促進されるような方法として、あらかじめ、アルコレート混合溶液に炭酸ガスと水蒸気とを同時に強制的に吹き込む方法を試みた。この操作によって、溶液が紡糸可能な状態に到達する時間は前報⁸⁾の方法に比べて短縮された。また、炭酸ガスと水蒸気を吹き込んである程度まで加水分解したアルコレート溶液を密閉して大気に触れないようにして保存し、その後希望する時間に塩酸と水とを添加して曳糸性を発現させることが可能であることがわかった。さらに、本方法では従来と異なり無色透明の繊維が得られることもわかった。以下に、このような方法で $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系の酸化物繊維を製造する際の炭酸ガス及び水蒸気の吹き込み時間、その後添加する塩酸及び水の量と曳糸性の発現の関係、得られる酸化物繊維の性状などを詳しく調べた結果を記す。

2. 実験方法

SiO_2 及び TiO_2 の出発原料として、シリコンテトラエトキシド、 $\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$ とチタンテトライソプロポキ

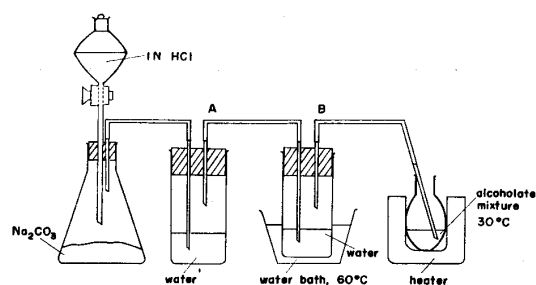


Fig. 1. Assembly for pretreatment of alcoholate mixture with CO_2 gas and water vapor.

シド、 $\text{Ti}(\text{O-iso C}_3\text{H}_7)_4$ (いずれも和光純薬製) を使用した。2種のアルコレートを酸化物に換算して重量比で $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2$ が 10 : 90, 30 : 70 及び 50 : 50 となるように全量で 100 g 秤り取り、室温 (約 20°C) で 1 時間攪拌混合した (以下それぞれの試料を 10 $\text{TiO}_2 \cdot 90 \text{SiO}_2$, 30 $\text{TiO}_2 \cdot 70 \text{SiO}_2$ 及び 50 $\text{TiO}_2 \cdot 50 \text{SiO}_2$ と記す)。

アルコレート混合溶液 100 g を 300 cc 容ナスフラスコに入れ、溶液の温度を 30°C に保った。図 1 に示す三角フラスコ中に炭酸ナトリウムを入れ、そこに 1 規定塩酸を滴下して炭酸ガスを発生させた。炭酸ガスは水を入れた吸収びん (図 1 A, B) を通し、先端の口径が約 1 mm のガラス管からアルコレート溶液に吹き込んだ。二つ目の吸収びん (図 1 B) 中の水の温度を 60°C に保つことによって水蒸気を発生させ、これを炭酸ガスとともにアルコレート溶液中に吹き込ませた。炭酸ガスの吹き込み量は毎分約 12 cc, 時間は 10, 15, 20, 35 及び 40 時間とした。以下炭酸ガスと水蒸気の吹き込みを炭酸ガス前処理あるいは単に前処理と記す。

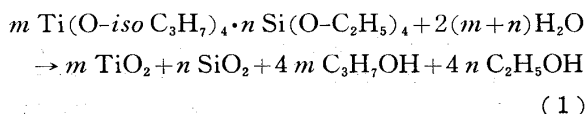
炭酸ガス前処理を終えたアルコレート混合溶液のうち 5 g を径 3 cm, 長さ 20 cm の試験管に採取し、塩酸と水を加えて液に曳糸性が発現するかどうかを調べた。すなわち、0.001~0.1 規定の塩酸の適当量を種々の割合で水を含むエチルアルコールによってさらに 2 倍に稀釈したものをスポイトでアルコレート溶液に滴下し、よく振り混ぜたのち、ゴム栓で密閉し、大気に曝さないようにして静置し、溶液の粘性変化を観察した。溶液が紡糸可能となったかどうかは、直径約 6 mm のガラス棒を液に浸漬し、それを手で迅速に引き上げる方法によって調べた。

3. 実験結果

3.1 アルコレート溶液の曳糸性にたいする酸及び水の添加の影響

3.1.1 10 $\text{TiO}_2 \cdot 90 \text{SiO}_2$ 組成用混合液 表 1 に、15~40 時間炭酸ガス前処理を行ったアルコレート混合溶液に、20°C で種々の量の塩酸と水をエチルアルコールとともに加え、溶液に曳糸性があらわれるか、またゲル化にどれくらいの時間を必要とするかを調べた結果を

示す。塩酸の量はモル数及びアルコールに対するモル比で、また加えた水の量は、5gのアルコールが(1)式に従って完全に加水分解するのに必要な水の量に対する比率で示した。



表中、紡糸不可能と記されているのは、粘度は増すが、

Table 1. The effect of the amounts of added HCl and H₂O on the spinnability and time required for gelation of the alcoholate mixture corresponding to 10 TiO₂·90 SiO₂.

a) alcoholate mixture pretreated with CO₂ gas and water vapor for 15h at 30°C

| Amount of added HCl in mole | Molar ratio of added HCl to alcoholate | Amount of added ethanol in ml | Amount of added water in ml | Amount of added water* | Spinnability | Time for gelation (day) |
|-----------------------------|--|-------------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| 0.47 × 10 ⁻⁶ | 2.0 × 10 ⁻⁵ | 0.46 | 0.24 | 0.29 | impossible | 3 |
| 0.50 " | 2.0 " | 0.49 | 0.26 | 0.31 | " | 3 |
| 1.4 " | 6.0 " | 0.52 | 0.28 | 0.33 | possible | 4 |
| 3.7 " | 1.6 × 10 ⁻⁴ | 0.70 | 0.41 | 0.48 | " | 3 |
| 4.0 " | 1.7 " | 0.78 | 0.42 | 0.50 | " | 3 |
| 4.4 " | 1.9 " | 0.43 | 0.24 | 0.29 | impossible | 3 |
| 4.5 " | 1.9 " | 0.81 | 0.54 | 0.64 | possible | 3 |
| 5.0 " | 2.1 " | 1.00 | 0.50 | 0.60 | difficult | 3 |
| 21.0 " | 9.0 " | 0.93 | 0.49 | 0.58 | impossible | 4 |

b) alcoholate mixture pretreated with CO₂ gas and water vapor for 20h at 30°C

| | | | | | | |
|------------------------|------------------------|------|------|------|------------|---|
| 0.8 × 10 ⁻⁶ | 3.0 × 10 ⁻⁵ | 0.77 | 0.41 | 0.48 | impossible | 2 |
| 0.9 | 4.0 " | 1.76 | 0.94 | 1.11 | " | 2 |
| 1.7 | 7.0 " | 0.80 | 0.44 | 0.52 | " | 3 |
| 2.4 | 1.0 × 10 ⁻⁴ | 0.93 | 0.49 | 0.58 | difficult | 2 |
| 2.5 | 1.1 " | 0.25 | 0.50 | 0.60 | possible | 3 |
| 2.7 | 1.2 " | 0.65 | 0.28 | 0.33 | " | 3 |
| 3.5 | 1.5 " | 0.69 | 0.36 | 0.43 | " | 2 |
| 4.7 | 2.0 " | 0.69 | 0.56 | 0.67 | " | 3 |
| 5.0 | 2.2 " | 0.98 | 0.52 | 0.34 | " | 2 |
| 6.0 | 2.6 " | 0.39 | 0.21 | 0.25 | " | 2 |
| 8.6 | 3.7 " | 0.85 | 0.45 | 0.53 | " | 2 |
| 9.0 | 3.9 " | 0.54 | 0.36 | 0.43 | impossible | 3 |
| 10.8 | 4.6 " | 0.54 | 0.28 | 0.33 | " | 3 |
| 11.2 | 4.8 " | 0.52 | 0.34 | 0.40 | " | 3 |
| 13.5 | 5.8 " | 0.52 | 0.28 | 0.33 | " | 3 |
| 16.5 | 7.1 " | 0.69 | 0.36 | 0.43 | " | 3 |

c) alcoholate mixture pretreated with CO₂ gas and water vapor for 35h at 30°C

| | | | | | | |
|------------------------|-------------------------|------|------|------|------------|-----|
| 2.3 × 10 ⁻⁶ | 1.0 × 10 ⁻⁴ | 0.88 | 0.74 | 0.56 | possible | 2 |
| 2.7 | 1.2 | 0.11 | 0.70 | 0.83 | impossible | 2 |
| 40.0 | 1.72 × 10 ⁻³ | 0.78 | 0.42 | 0.50 | possible | 1.5 |

d) alcoholate mixture pretreated with CO₂ gas and water vapor for 40h at 30°C

| | | | | | | |
|------------------------|-------------------------|------|------|------|----------|---|
| 1.7 × 10 ⁻⁶ | 7 × 10 ⁻⁵ | 0.06 | 0.44 | 0.52 | possible | 2 |
| 2.7 " | 1.2 × 10 ⁻⁴ | 0.11 | 0.70 | 0.83 | " | 2 |
| 4.2 " | 1.8 × 10 ⁻⁴ | 0.83 | 0.44 | 0.52 | " | 2 |
| 33.0 " | 1.42 × 10 ⁻³ | 0.65 | 0.34 | 0.41 | " | 2 |

* expressed by the ratio of the amount of added water to that required for the complete hydrolysis. This expression is used through all the following tables.

弾力性に富むためにガラス棒を浸漬しても溶液が付着せず、ついには溶液が弾力性のある寒天状ゲルに固化し、結局は曳糸性があらわれないことを示している。

前処理の時間が比較的短い場合 (15 及び 20 時間)、塩酸と水をアルコールとともに加えたときに、その濃度によらず (0.002~0.1 規定の範囲で) 液は多少白濁したが、容器を密閉して放置すると、1~2日後にこの白濁物は溶解し、液は透明となった。この間、液の粘度にはほとんど変化は認められなかった。液は透明となってから1~2日後、すなわち塩酸と水を滴下してから3~4日後に固化した。前処理の時間がこれより短い場合 (10 時間以下) には沈澱は時間が経過しても溶解せず、したがって曳糸性のある溶液を得ることはできなかった。前処理時間が35あるいは40時間の場合には、15あるいは20時間の場合にくらべて沈澱の溶解はやや早くおこり、また曳糸性の発現およびゲル化するまでの時間も短くなった。

図2に、前処理時間が20時間の場合について紡糸が可能かどうかを調べた結果を示す。図において、横軸に水の量 (完全に加水分解させるのに必要な水の量に対する比率) を、縦軸に塩酸の量 (アルコールに対するモル比) をとり、両方の条件と曳糸性の関係を示してある。図中、○は紡糸可能であること、△は紡糸は可能であるが長い繊維を得るのは困難であること、×は溶液が寒天状に固化するため紡糸が不可能であることを示している。図より、紡糸可能な溶液を調製するには加える塩酸と水の量を適当に調整しなければならないことがわか

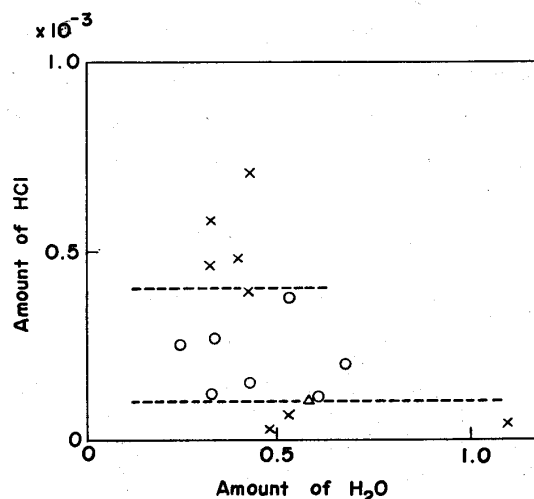


Fig. 2. The effect of the amounts of HCl and H₂O on the spinnability of the 20 h-pretreated alcoholate mixture corresponding to 10 TiO₂·90 SiO₂. In this and the following figures the amount of H₂O represents the ratio of added H₂O to that required for complete hydrolysis of the alcoholate mixture and the amount of HCl represents the molar ratio of the added HCl to the alcoholate mixture.

○ : spinnable × : not spinnable

△ : spinnable but fiber drawing is difficult

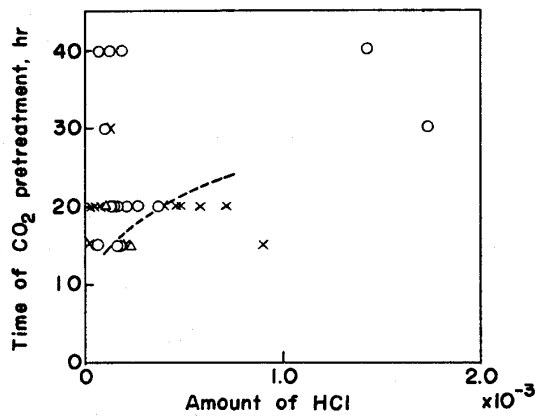


Fig. 3. The effect of the amount of HCl and time of pretreatment with CO₂ gas and water vapor on the spinnability of the alcoholate mixture corresponding to 10 TiO₂·90 SiO₂.

る。このうち、水はとくに多量に添加しないようにすればよい（加水分解の完結に必要な量の 60% 以下）が、塩酸の量の影響は著しく、アルコレートに対するモル比で、約 1.0×10^{-4} 以下の少量か、約 4.0×10^{-4} 以上の多量のときには紡糸は不可能である。

図 3 に、溶液の曳糸性の発現に対する前処理時間と添加する塩酸の量の影響についての結果を示す。前処理時間が増すにつれて、曳糸性が発現する塩酸の量の範囲が広がる（多量の塩酸を加えても曳糸性が発現する）ことがわかる。換言すれば、前処理時間を長くすると、塩酸の量に対する制限が緩和され、紡糸可能な溶液を調製するのが容易になる。

上記の方法で曳糸性のある溶液を得たとき、紡糸可能な時間は 20~30 分間であった。また実際に 20~50 cm の長さの繊維を得ることができた。繊維の長さはこれが限度であるというわけではなく、適当な紡糸方法を採用すればより長い繊維を得ることは可能であろう。図 4 に紡糸した繊維の写真を示す。

3.1.2 30 TiO₂·70 SiO₂ 組成用混合液 この組成の



Fig. 4. Photograph of the fibers drawn from the viscous liquid formed by the hydrolysis of the mixture, Ti(O-*iso*C₂H₇)₄+Si(O-C₂H₅)₄, corresponding to 10 TiO₂·90 SiO₂.

アルコレート混合液についても上記の 10 TiO₂·90 SiO₂ 組成用混合液の場合とほぼ似た結果が得られた。すなわち、炭酸ガス前処理が著しく短い場合（10 時間以下）には塩酸と水を加えたときに生じる局所的な白濁が溶解し

Table 2. The effect of the amounts of added HCl and H₂O on the spinnability and time required for gelation of the alcoholate mixture corresponding to 30 TiO₂·70 SiO₂.

a) alcoholate mixture pretreated with CO₂ gas and water vapor for 15h at 30°C

| Amount of added HCl in mole | Molar ratio of added HCl to alcoholate | Amount of added ethanol in ml | Amount of added water in ml | Amount of added water* | Spinnability | Time for gelation (day) |
|-----------------------------|--|-------------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| 1.3×10^{-6} | 6.0×10^{-5} | 0.25 | 0.15 | 0.19 | difficult | 2 |
| 1.4 " | 6.0 " | 0.55 | 0.29 | 0.37 | impossible | 2 |
| 1.7 " | 8.0 " | 0.17 | 0.34 | 0.43 | possible | 2 |
| 1.9 " | 9.0 " | 0.38 | 0.20 | 0.25 | " | 2 |
| 2.0 " | 9.0 " | 0.40 | 0.20 | 0.25 | impossible | 2 |
| 3.4 " | 1.5×10^{-4} | 0.68 | 0.34 | 0.43 | possible | 1.5 |
| 4.4 " | 2.0 " | 0.42 | 0.23 | 0.29 | difficult | 2 |
| 6.0 " | 2.7 " | 0.39 | 0.31 | 0.39 | impossible | 2 |
| 9.0 " | 4.0 " | 0.59 | 0.31 | 0.39 | difficult | 2 |

b) alcoholate mixture pretreated with CO₂ gas and water vapor for 20h at 30°C

| | | | | | | |
|----------------------|-----------------------|------|------|------|------------|-----|
| 1.6×10^{-6} | 7.0×10^{-5} | 0.64 | 0.34 | 0.43 | impossible | 2 |
| 1.6 " | 7.0 " | 0.06 | 0.42 | 0.53 | " | 2 |
| 1.7 " | 8.0 " | 0.34 | 0.18 | 0.23 | difficult | 2 |
| 1.7 " | 8.0 " | 0.17 | 0.34 | 0.43 | possible | 1.5 |
| 1.8 " | 8.0 " | 0.72 | 0.39 | 0.49 | difficult | 2 |
| 2.3 " | 1.0×10^{-4} | 0.42 | 0.28 | 0.35 | possible | 2 |
| 3.0 " | 1.4 " | 0.15 | 0.30 | 0.38 | " | 2 |
| 4.0 " | 1.8 " | 0.45 | 0.22 | 0.28 | " | 2 |
| 4.4 " | 2.0 " | 0.42 | 0.23 | 0.29 | " | 2 |
| 4.6 " | 2.1 " | 0.45 | 0.24 | 0.30 | " | 2 |
| 6.9 " | 3.1 " | 0.46 | 0.24 | 0.30 | " | 1.5 |
| 7.5 " | 3.4 " | 0.49 | 0.26 | 0.33 | " | 1.5 |
| 8.1 " | 3.6 " | 0.48 | 0.32 | 0.41 | " | 1.5 |
| 8.5 " | 3.7 " | 0.32 | 0.18 | 0.22 | " | 1.5 |
| 9.0 " | 4.0 " | 0.34 | 0.19 | 0.24 | " | 1.5 |
| 9.2 " | 4.0 " | 0.42 | 0.21 | 0.26 | " | 1.5 |
| 9.5 " | 4.1 " | 0.38 | 0.20 | 0.25 | difficult | 1.5 |
| 9.6 " | 4.3 " | 0.47 | 0.25 | 0.32 | " | 1.5 |
| 9.9 " | 4.4 " | 0.64 | 0.34 | 0.43 | " | 1.5 |
| 10.0 " | 4.4 " | 0.19 | 0.10 | 0.13 | impossible | 1.5 |
| 11.5 " | 4.9 " | 0.44 | 0.24 | 0.30 | " | 1.5 |
| 16.5 " | 7.4 " | 0.72 | 0.39 | 0.49 | " | 1.5 |
| 27.0 " | 1.16×10^{-3} | 0.53 | 0.28 | 0.35 | " | 1.5 |

c) alcoholate mixture pretreated with CO₂ gas and water vapor for 35h at 30°C

| | | | | | | |
|----------------------|----------------------|------|------|------|----------|-----|
| 2.0×10^{-6} | 9.0×10^{-5} | 0.78 | 0.42 | 0.52 | possible | 20h |
| 2.0 " | 9.0×10^{-5} | 0.20 | 0.40 | 0.50 | " | 20h |
| 3.7 " | 1.7×10^{-4} | 0.72 | 0.39 | 0.49 | " | 20h |
| 7.0 " | 3.1×10^{-4} | 0.45 | 0.19 | 0.30 | " | 20h |
| 7.8 " | 3.5×10^{-4} | 0.77 | 0.41 | 0.51 | " | 20h |

d) alcoholate mixture pretreated with CO₂ gas and water vapor for 40h at 30°C

| | | | | | | |
|----------------------|----------------------|------|------|------|----------|--------|
| 1.8×10^{-6} | 8.0×10^{-5} | 0.30 | 0.25 | 0.32 | possible | 15~20h |
| 1.8 " | 8.0×10^{-5} | 0.18 | 0.36 | 0.45 | " | 15~20h |
| 2.0 " | 9.0×10^{-5} | 0.12 | 0.48 | 0.61 | " | 15~20h |
| 3.5 " | 1.6×10^{-4} | 0.68 | 0.36 | 0.46 | " | 15~20h |
| 8.5 " | 3.8×10^{-4} | 0.34 | 0.18 | 0.22 | " | 15h |
| 8.6 " | 3.9×10^{-4} | 0.85 | 0.45 | 0.56 | " | 15h |
| 17.0 " | 7.6×10^{-4} | 0.32 | 0.18 | 0.22 | " | 15h |

ないので、曳糸性のある溶液を得ることはできなかった。これに対し、炭酸ガス前処理時間を長くする(15時間以上)と塩酸及び水の添加によって紡糸可能な溶液を調製することができた。表 2 に、前処理時間が 15, 20, 30 及び 40 時間の場合についての曳糸性の発現に対する塩酸と水の添加量の影響を示す。前処理時間が 15~20 時間のときも、塩酸と水の添加によって白濁は生じたが、これは 1 日後には溶解し、さらに 1 日後に溶液はゲル化した。そして塩酸と水の量が適切であればゲル化直前に紡糸することができた。前処理時間が 35 あるいは 40 時間の場合には、白濁を生じず、また塩酸と水の添加後 15~20 時間で紡糸が可能となった。

表 2 から曳糸性を発現させるのに必要な水及び塩酸の量の範囲は $10 \text{ TiO}_2 \cdot 90 \text{ SiO}_2$ 組成用混合液のときとあまり変わらないことがわかる。溶液の曳糸性に対する前処理の時間と塩酸の添加量の影響についても前処理時間が長くなるとより多くの塩酸を加えても、溶液が曳糸性を示すことは $10 \text{ TiO}_2 \cdot 90 \text{ SiO}_2$ 組成用溶液の場合と同じである。

3.1.3. $50 \text{ TiO}_2 \cdot 50 \text{ SiO}_2$ 組成用混合液 この組成用のアルコール混合溶液についても、炭酸ガス前処理時間が 15 時間以上であれば、塩酸と水をエチルアルコールとともに加えることにより紡糸可能な溶液を調製することができた。前処理時間が 15 時間の場合には、塩酸と水の添加により、沈澱が生じ、それが溶解してのちゲル化が起こる現象が見られたが、前処理時間が 20 時間以上の場合には白濁は生じず、塩酸と水を添加した後 10~20 時間で溶液は紡糸可能となった。表 3 に曳糸性の発現とゲル化に対する酸と水の添加の影響を示す。この TiO_2 含有量がより多い組成用の溶液では前記の 2 組成に比べて紡糸はやや困難であり、得られた繊維も 20 cm 内外と短かった。

Table 3. The effect of the amounts of added HCl and H_2O on the spinnability and time required for gelation of the alcoholate mixture corresponding to $50 \text{ TiO}_2 \cdot 50 \text{ SiO}_2$.

| a) alcoholate mixture pretreated with CO_2 gas and water vapor for 20 h at 30°C | | | | | | |
|--|--|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------|-----------------------|
| Amount of added HCl in mole | Molar ratio of added HCl to alcoholate | Amount of added ethanol in ml | Amount of added water in ml | Amount of added water * | Spinnability | Time for gelation (h) |
| 1.4×10^{-6} | 7.0×10^{-5} | 0.27 | 0.15 | 0.20 | difficult | 15~20 |
| 1.7 " | 8.0 | 0.16 | 0.34 | 0.46 | " | 15~20 |
| 2.1 " | 1.0×10^{-4} | 0.62 | 0.22 | 0.34 | possible | 15~20 |
| 3.6 " | 1.7 | 0.35 | 0.19 | 0.25 | difficult | 15~20 |
| b) alcoholate mixture pretreated with CO_2 gas and water vapor for 40 h at 30°C | | | | | | |
| 1.9×10^{-6} | 9.0×10^{-5} | 0.75 | 0.40 | 0.53 | possible | 10~15 |
| 6.5 " | 3.1×10^{-4} | 0.26 | 0.14 | 0.42 | " | 10~15 |
| 7.4 " | 3.6 | 0.73 | 0.39 | 0.52 | " | 10~15 |
| 20.0 " | 9.6 | 0.39 | 0.21 | 0.28 | " | 10~15 |
| 34.0 " | 1.64×10^{-3} | 0.33 | 0.18 | 0.24 | " | 10~15 |

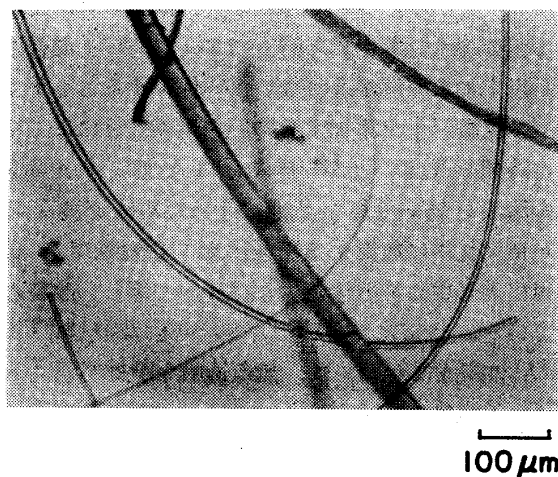


Fig. 5. Transmission-light microphotograph of the fibers drawn from the mixture, $\text{Ti}(\text{O-iso C}_2\text{H}_7)_4 + \text{Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_4$, corresponding to $30 \text{ TiO}_2 \cdot 70 \text{ SiO}_2$ and heated to 500°C .

3.2 繊維の加熱

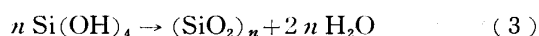
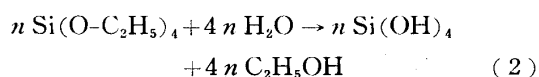
紡糸した繊維を 500°C に加熱して酸化物繊維に変えた。加熱は常温から徐々に昇温し、 500°C に達してからそこで 1 時間保持する方法と、あらかじめ 500°C に加熱した炉に繊維を入れて、その温度で 1 時間保持する方法で行った。紡糸後数日しか経っていない $10 \text{ TiO}_2 \cdot 90 \text{ SiO}_2$ 及び $30 \text{ TiO}_2 \cdot 70 \text{ SiO}_2$ 用繊維においては、上記いずれの方法で加熱しても無色透明な酸化物繊維が得られた。加熱後形がくずれることなく繊維の形状を保っていた。一例として $30 \text{ TiO}_2 \cdot 70 \text{ SiO}_2$ 組成の酸化物繊維の顕微鏡写真を図 5 に示す。繊維の太さは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、太いものも透明であることがわかる。これにたいし、 $50 \text{ TiO}_2 \cdot 50 \text{ SiO}_2$ 組成の酸化物繊維は、この加熱方法では透明とならず黒褐色であった。加熱した繊維中の TiO_2 の含有量を蛍光 X 線分析装置を用い、あらかじめ作成した検量線を使って、 $\text{Ti K}\alpha : \text{Si K}\alpha$ 線の強度比から求めた。その結果 $10 \text{ TiO}_2 \cdot 90 \text{ SiO}_2$, $30 \text{ TiO}_2 \cdot 70 \text{ SiO}_2$ 及び $50 \text{ TiO}_2 \cdot 50 \text{ SiO}_2$ 組成の繊維中の TiO_2 の含有量は、それぞれ、9.5, 28.5 及び 49.5 wt% であり、加熱することにより、とくに一方だけが減少することはなかった。

一方、紡糸後室内に数箇月放置したのち、上記とおなじように繊維を加熱すると $10 \text{ TiO}_2 \cdot 90 \text{ SiO}_2$ 及び $30 \text{ TiO}_2 \cdot 70 \text{ SiO}_2$ 組成のいずれも、また $10 \mu\text{m}$ 内外の細いものでも無色透明の部分のほかに褐色ないし黒色の部分が認められた。これは繊維紡糸後もゆっくりではあるが加水分解が進行して、酸化物骨格の重合が進み、そのために繊維の内部構造が緻密になって加熱時に有機物残渣あるいは加水分解の結果生じるアルコールが抜けきらずに繊維内部で炭化することを示すものであろう。

4. 考 察

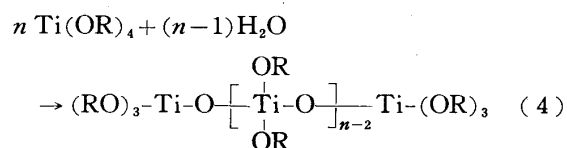
本研究の方法は、(1) あらかじめ炭酸ガスと水を加えてある程度加水分解させた時点でアルコール混合溶液をそれ以上加水分解が進まないよう保存することができるので、塩酸と水を添加する時間を選ぶことによって、紡糸の時期を選ぶことができる、また (2) アルコール混合溶液を紡糸可能な状態にするために必要な時間が、単に大気中に放置する場合に比べて短縮できるなど、単に大気中に放置する方法に比べて著しい改良点を有している。さらに、10 TiO₂・90 SiO₂ 及び 30 TiO₂・70 SiO₂ の組成においては、無色透明な繊維が得られたが、これも繊維の用途を広くするもので改善された点といえよう。

シリコンテトラエトキシド Si(O-C₂H₅)₄ は (2) 及び (3) 式にしたがって加水分解と脱水縮合を行い最終的には SiO₂ となる⁹⁾。この反応の速度は温度及び触媒 (酸あるいは塩基) の量に影響される。



酸触媒を用いる場合、加水分解に必要な量の水が存在すると、触媒の濃度の大小にかかわらず SiO₂ (シリカ) に似た構造の三次元高分子が生成する。ただし、酸濃度が小さいと、(3) 式の n の値は小さく、三次元高分子は未反応の Si(O-C₂H₅)₄ に溶解してゲル化する⁹⁾。

一方、チタンテトラアルコキシド Ti(O-R)₄ (R はアルキル基) は、Si(O-C₂H₅)₄ と異なり、触媒がなくても速やかに加水分解される。H₂O と Ti(OR)₄ のモル比が 1 以下 (水の量を、加水分解が完全に進行して TiO₂ となるのに必要な量に対する比率であらわすと、0.5 以下) であれば、多少の分岐 (branching) は生じるとしても (4) 式にしたがって直鎖状の高分子が生成する⁹⁾。



H₂O と Ti(OR)₄ のモル比が 1 以上になると架橋結合 (cross-linking) が生じ、三次元構造の高分子が生成し、水が十分に多ければ最終的には TiO₂ となる⁹⁾。このことを参考にすると、Ti(O-*iso* C₃H₇)₄ の場合も、H₂O と Ti(O-*iso* C₃H₇)₄ のモル比を 1 以下に保てば、紡糸に有利な直鎖状あるいはそれに類似した高分子が加水分解及び脱水縮合で得られるはずである。しかし、前報⁹⁾に記したように、単独の Ti(O-*iso* C₃H₇)₄ においては、大気中に放置したときでさえ加水分解の速度が速く、粘度の高い状態から固化までの時間が短いので、短い繊維しか得られなかった。

このように単独では、三次元構造をもつ高分子になるため紡糸ができない Si(O-C₂H₅)₄ と加水分解速度が大

きいため紡糸が困難な Ti(O-*iso* C₃H₇)₄ を混合すると紡糸可能な溶液を得て長い繊維を引くことができるようになる。Si(O-C₂H₅)₄ と Ti(O-*iso* C₃H₇)₄ を 85°C で攪拌混合することによって、Ti-O-Si 結合の生成が認められている⁹⁾ことから、この結合をもつアルコールが混合段階で部分的に生成し、その加水分解・脱水縮合によって紡糸に有利な直鎖状分子が生成すると考えれば、二つのアルコールを混合したとき紡糸可能な溶液が得られることが説明できる。また、水とアルコールのモル比が 1 以下であれば、Ti(OR)₄ 単独の場合、四つの OR 基のうち二つだけが加水分解されることを考慮すると、Ti を含む部分では三次元構造は生成し難い。同時に、酸濃度が小さければ Si を含む部分も重合度の大きい高分子とはならないから、全体としては三次元網目構造をもたず、曳糸性の発現に有利な構造になると思われる。水の量が多いか、酸濃度が高ければ、Ti 及び Si の部分で架橋結合や分岐が生じて三次元構造の高分子となり、曳糸性があらわれなくなるとも考えられる。

アルコール混合溶液にあらかじめ加える炭酸ガスと水蒸気の量が多いときには、あとから添加する酸の量が多くても紡糸可能な溶液を得ることができた。これは、炭酸ガスと水蒸気によって直鎖状高分子が生じるが、この段階を十分長くすることによって直鎖状高分子がかなり生成しており、そのため後に添加する酸及び水は高分子相互の縮合に作用するよりむしろ残りの未反応単量体の加水分解のみに作用したためではないかと推測される。

5. 総 括

酸化物に換算した組成が重量比で 10 TiO₂・90 SiO₂、30 TiO₂・70 SiO₂ 及び 50 TiO₂・50 SiO₂ となるようにチタンテトライソプロポキシド Ti(O-*iso* C₃H₇)₄ とシリコンテトラエトキシド Si(O-C₂H₅)₄ を混合した溶液に前処理として 30°C で炭酸ガスと水蒸気を種々の時間吹き込み、その後約 20°C の室温で塩酸及び水をエチルアルコールとともに添加して紡糸可能な溶液が調製できるかどうかを検討して以下の結果を得た。

(1) 上記 3 種の組成用アルコール混合溶液に 15 時間以上の前処理を加えておくと、局所的な加水分解による沈澱を生じることなく塩酸と水を添加することができ、それらの添加量を適切に選ぶことによって 1~4 日後に溶液に曳糸性を発現させることができた。この方法はある程度希望する時間にアルコール混合溶液から紡糸することを可能にする。

(2) 20 時間前処理を加えたアルコール混合溶液に対して、水の添加量を、アルコールが完全に加水分解するのに必要な水の量に対する比で 0.5~0.6 以下とし、塩酸の添加量をアルコールに対するモル比で 1.0

~ 4.0×10^{-4} とすると溶液は、2~3 日後に紡糸可能となった。

(3) 前処理時間を長くすると加える塩酸の量を増しても紡糸可能な溶液を調製することができた。また前処理時間が短い場合に比べて、塩酸及び水を添加してから溶液に曳糸性が発現するまでの時間が短縮された。

(4) TiO_2 - SiO_2 系アルコレート混合液が曳糸性のある溶液となる理由について、架橋結合の生成の有無及び加水分解速度の大小に基づいて考察した。

(5) 紡糸した繊維は紡糸後数日以内に 500°C に加熱すると透明な酸化ガラス繊維となった。

謝 辞 本研究は昭和 51 年度文部省科学研究費（試験研究-2）及び文部省科学研究費（総合研究 A、代表；小松和蔵

教授）の援助を受けて行った。感謝致します。

文 献

- 1) K. Kamiya, S. Sakka and I. Yamanaka, *Proc. 10th Int. Conf. Glass*, **13**, 44-48 (1974).
- 2) 作花済夫, 神谷寛一, 材料科学, **11**, 291-97 (1974).
- 3) H. Schröder and G. Hass, "Physics of Thin Films", (1969) p. 87-141, Academic Press.
- 4) 新保 優, 丹沢勝三郎, 横田良助, 第 15 回窯業協会ガラス部会討論会講演, 1975 年 2 月 (東京).
- 5) 野上正行, 守屋喜郎, 窯協, **85**, 59-65 (1977).
- 6) 神谷寛一, 作花済夫, 田代憲子, 窯協, **84**, 614-18 (1976).
- 7) K. Kamiya and S. Sakka, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**, 308-09 (1977).
- 8) R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705-12 (1950).
- 9) T. Boyd, *J. Polymer Sci.*, **7**, 591-602 (1951).

ノート・Note

非定常熱線法による熱伝導率の測定値に 及ぼす試料温度変動の影響

林 国 郎・福 井 雅 男

(京都工芸繊維大学 工業短期大学部 工業化学科)
(6/27/1977 受付)

Effect of Temperature Drift of Specimen on Measured Values of Thermal Conductivity by Hot Wire Method

Kunio HAYASHI and Masao FUKUI

(Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology, Kyoto-shi, 606)

[Received June 27, 1977]

オイルショックを契機とする省エネルギー化への志向が高まりつつある中で、窯炉などの炉壁よりの熱損失を支配する炉材の熱伝導率を、正確に知る必要性が再認識されている。

熱伝導率は、実際の測定条件を理論に仮定された理想状態に正しく一致させることの難しさのために、他の物性測定に比べると、その測定は厄介なもの一つとされてきた。しかしながら、最近、測定方法や装置に対する検討が意欲的に進められ、測定誤差を小さくできる機器が多数開発されて、汎用性のある装置も市販されるに至っている。

それらの中の一つとして、簡便法ではあるが、比較的短時間に再現性の良い値のえられる非定常熱線法が注目

されつつある。筆者らも、以前よりこの方法の有用性を認め、誤差の原因を究明し、それをできるだけ小さくするための測定条件の確立を図ってきた^{1)~4)}。

これまでの一連の研究の中で明らかになったことは、まず、測定試料の大きさが測定値に大きく影響するということであった^{3), 4)}。また、非定常熱線法による熱伝導率の測定を、常温測定から、実際の炉材ではむしろより重要な意味をもつ高温における測定へと拡張していった過程において、試料加熱用炉の炉内温度分布に起因する測定用試料内温度分布の、測定値に及ぼす影響を無視することができないこともわかった³⁾。

高温における測定を続けていく中で、上述の試料中に生ずる温度勾配が及ぼす影響とともに、常温測定では無