

実験・技術・調査報告・Report

金属アルコレートを原料とする耐熱酸化物繊維の製造

——加水分解過程での紡糸の可能性の検討

神谷 寛一・作花 済夫・田代 憲子

(三重大学 工学部)

Preparation of Refractory Oxide Fibers from Metal Alcoholates

——Possibility of Fiber Drawing in the Course of Hydrolysis of the Alcoholates

By

Kanichi KAMIYA, Sumio SAKKA and Noriko TASHIRO

(Faculty of Engineering, Mie University)

Possibility of fiber drawing in the course of hydrolysis has been examined to prepare refractory oxide fibers of the TiO_2 - SiO_2 and Al_2O_3 - SiO_2 binary systems from metal alcoholates. The liquid mixtures of $\text{Ti}(\text{O-isoC}_3\text{H}_7)_4 + \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{Al}(\text{O-isoC}_3\text{H}_7)_3 + \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ were slowly hydrolyzed and became increasingly viscous when exposed to ambient atmosphere at room temperature, and so the fibers could be drawn after varying periods of time of holding. The promotion of the hydrolysis by the addition of pure water to the alcoholate mixtures could not be applied to the present method of fiber drawing, because it caused the precipitation of the hydrolyzed product. Mixture of the alcoholate solutions and water added as alcoholic solution showed no precipitation and promoted hydrolysis of the alcoholates, but it did not show spinnable state in the course of hydrolysis. Heating the drawn fibers at 500°C led to the formation of oxide glass fibers.

[Received June 7, 1976]

1. 緒 言

適当な金属アルコレートの液体、または液状混合物、またはアルコール溶液を加水分解し、その結果生成したゲルを加熱すると数百度で酸化物結晶となる。結晶が析出するまでの温度で加熱を止めるとガラスが得られる。この方法で Dislich は硼珪酸ガラスをつくり¹⁾、筆者らは TiO_2 - SiO_2 系ならびに Al_2O_3 - SiO_2 系のガラスを調製した²⁾。ただし、得られたガラスはホットプレスで成形しない限り、小片状あるいは粉末状であった。本研究は、 TiO_2 - SiO_2 系および Al_2O_3 - SiO_2 系のガラスを金属アルコレート混合物から繊維状で得ることを目的として始めた。これと同様または類似のガラス製造法に基づき、ガラスを特殊な形状に成形することを目的とした研究には新保らによって報告されたもの³⁾と堀切らによって報告されたもの⁴⁾がある。前者はアルコレート混合物液体をガラス片に塗布して Al_2O_3 - SiO_2 系ガラス被膜を得た。後者はアルミニウムアルコレートの加水分解によ

って得られたポリアルミノキサンの溶液と有機珪素化合物との混合物の紡糸、加熱により Al_2O_3 - SiO_2 系ガラス繊維を得た。さらに、カルボン酸塩や種々の金属化合物を原料とし、酸による処理あるいは濃縮処理などによって溶液を紡糸可能な状態として繊維をつくる試みがある^{5),6)}が、これらの方法では、金属カルボン酸の雰囲気が必要としたり、諸種の有機または無機酸の添加を必要とする。

本研究は金属アルコレート混合物液体またはそのアルコール溶液の加水分解過程で直接紡糸し、得られた繊維状物質を加熱することによって酸化物繊維を得ることを目的とする。

2. 実験方法および実験結果

金属アルコレート混合液体またはそのアルコール溶液は低粘性(粘度約1センチポアズ)の液体であるが、アルコレートの加水分解が完了すると寒天ゲルあるいはゼ

Table 1. Treatment of the alcoholate mixture corresponding to the oxide composition of 30 TiO₂·70 SiO₂ in weight.

No.	Water addition	Holding ^{*1)} condition	Observation		Spinnability ^{*3)}
			Upon water addition	After holding ^{*2)}	
1	No.	closed	—	No change	—
2	No.	open	—	Viscosity increase after 7~10 days. Subsequent solidification	Spinnable in the viscous state
3	A few drops of water	—	White precipitate	—	—
4	1% (as alcoholic solution) ^{*4)}	closed	clear	No change	—
5	"	open	clear	Solidification after 7 days	Not spinnable
6	3% (as alcoholic solution) ^{*4)}	closed	clear	No change	—
7	"	open	clear	Solidification after 7 days	Not spinnable
8	5% (as alcoholic solution) ^{*4)}	closed	clear	No change	—
9	"	open	clear	Solidification after 5 days	Not spinnable
10	10% (as alcoholic solution) ^{*4)}	—	Separation into two liquid	—	—

^{*1)} Held in a test tube of 30 mm in diameter at room temperature (22±2°C) in air. The amount of liquid solution was 20~20 cc.

^{*2)} "No change" means that no change was observed in appearance and viscosity of the liquid after holding for a month.

^{*3)} Spinnability was tested by dipping a glass rod in the mixture and pulling it up quickly.

^{*4)} An alcoholic solution, which was prepared by adding the calculated amount of water to 10 ml alcohol, was added to 20 ml of the alcoholate mixture. "1%" means that 1% of the amount of water required for complete hydrolysis of the alcoholate mixture.

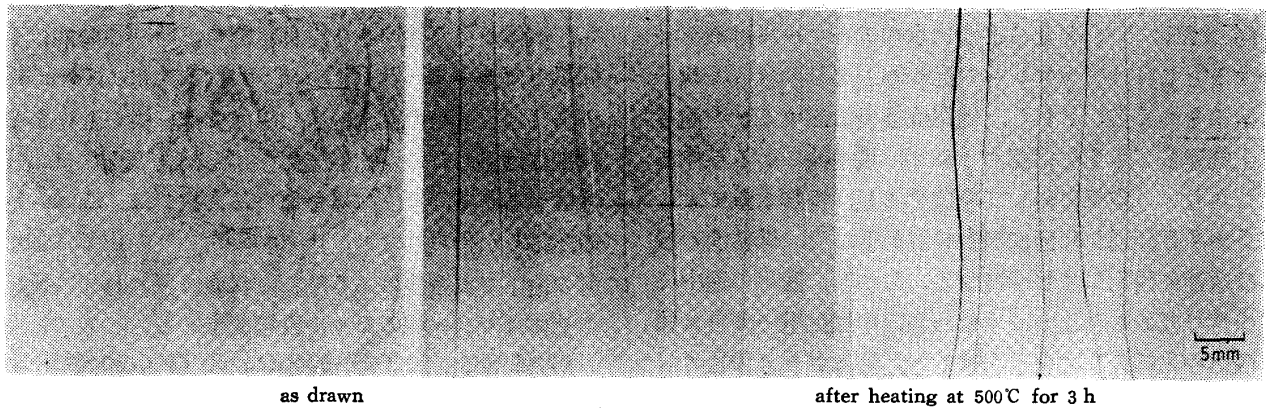


Fig. 1. Fibers drawn from the viscous liquids formed in the course of hydrolysis of the mixture Ti(O-*iso*C₃H₇)₄+Si(O-C₂H₅)₄ corresponding to the oxide composition 30 TiO₂·70 SiO₂ in weight.

リー様の弾性のある固化物となる。低粘性液体、弾性のある固化物のいずれの状態においても紡糸はまったく不可能であることが確かめられた。したがって、繊維状に成形することが可能であるかどうかは加水分解過程において低粘性状態から固化状態に移る途中に粘稠で曳糸性のある状態が出現するかどうかにかかっている。以下この点を調べた。

なお、低粘性液体の粘度はオストワルド粘度計を用いて測定し、曳糸性を示す粘稠な液体の粘度は鋼球落下法によって測定した。また、紡糸可能かどうかは直径 5 mm のガラス棒を液体中に浸漬し、手で迅速に引き上げる方法で定性的に調べた。

2.1 液体混合物の放置試験：30 TiO₂·70 SiO₂ 組成物混合物の紡糸の可能性の検討

紡糸可能な状態が現われるかどうか、またどのようなときに現われるかを調べるために、酸化物に換算して重量で 30 TiO₂·70 SiO₂ の組成のガラスに対応するアルコレート混合物について実験した。TiO₂ 成分の原料としてはチタンテトライソプロポキシド Ti(O-*iso*C₃H₇)₄(液体)、SiO₂ の原料としてはシリコンテトラエトキシド Si(OC₂H₅)₄(液体)を使用した。いずれも和光純薬製の

薬品を用いた。所期の組成になるようにチタンテトライソプロポキシド 106.6 g とシリコンテトラエトキシド 243.0 g を四つ口フラスコ中で 70°C において 10 時間空気を遮断して混合攪拌した。得られた低粘性の液体を直径 30 mm の試験管に 20 cc ずつ分けてとり、表 1 に示すような種々の条件で放置して、液体におこる変化を観察し、また曳糸性のある状態が得られるかどうかを調べた。表 1 には観察および実験の結果も記してある。

表 1 において、試験管をゴム栓によって密閉すると(表では closed と記す) 1 箇月以上放置しても変化がおこらないことが確かめられている (No. 1)。これにたいし、水を添加することなくアルコレート混合液体を大気に曝して(表では open と記す) 放置した場合 (No. 2) に紡糸可能な状態が現われることがわかる。この場合、実験室内 (22±2°C) に放置すると加水分解がすすみ、9~10 日経過したときにそれまでほぼ水と同様に低粘性状態であった液体が次第に粘稠な液体となる(粘度約 40 ポアズ)。このような液体中にガラス棒を挿入すると、ガラス棒に液体が付着し、ガラス棒を引き上げると液体は繊維状に紡糸された。この操作で 30~50 cm の長さの糸を容易に得ることができる。得られた繊維の写真を図 1

に示す。

液体の粘度は時間が経過するとさらに増大してついにはゼリー状のゲルとなるが、それまでの約1時間の間、繊維を引くことが可能である。ゲル状になると、ナイフで切断したり、ガラス棒を挿入することは可能であるが、ナイフやガラス棒にゲルは付着せず、曳糸性はまったくみられない。さらに時間が経過すると硬いゲルとなる。

表1の No. 3 以下は加水分解が迅速におこることを期待してあらかじめ水を添加した試料である。加水分解に必要な水(蒸留水)を直接滴下すると(No. 3), 水に触れたアルコレート部分が急速に加水分解して白濁沈澱となる。したがってこの方法で曳糸性のある液体を得ることはできない。

そこで水をアルコールでうすめて添加したのが No. 5 ~ No. 10 である。水が加水分解に必要な理論量の1%, 3% または5% となるように水のアルコール溶液を添加するとこれはアルコレート混合物と混じり合って均一な溶液をつくる。しかし、密閉状態で放置すると1箇月以上経過しても変化は認められず、曳糸性のある液体にはならない。空気に曝して放置すると、添加水量によって5~7日経過した後に加水分解が進んで、低粘性の液体は急速に固化してゲルになる。しかし、固化の途中で曳糸性は認められない。すなわち、中間段階でガラス棒を液体中に挿入して引き上げると、液はガラス棒にくっついて液滴となってしまいか、または、はじめからガラス棒にくっつかないゼリー様の状態であるかのどちらかであって、紡糸可能な粘稠状態は観察されない。

水の添加量が理論量の10% の場合(No. 10)には、混合時に液相分離がおこり、均一な液体とはならない。

以上要するに、アルコレート混合液体を水の添加なしに大気に曝して放置するとき加水分解の途中で紡糸可能な粘稠液体が現われることがわかった。なお、以上の結果は液体混合物をあらかじめ70°Cで10時間攪拌混合させたものについて得られたが、混合温度を常温(23°C)および120°Cに変化しても、また混合時間を3時間にしても曳糸性に関する結果はとくに変らなかつた。ただし、加熱温度を120°Cとした場合には液は淡褐色に着色した。なお、粘稠で紡糸可能な状態とするために必要な放置時間は温度、湿度、容器の形状などの条件、とくに後に記すように温度によって著しく変化すると考えられる。上述の9~10日は一例に過ぎない。

2.2 種々の TiO₂-SiO₂ 組成用混合液体の紡糸

TiO₂-SiO₂ 組成となる種々の割合のアルコレート混合液体を試験管に入れ、大気中に放置したときの観察結果を表2に示す。表からわかるように、10 TiO₂·90 SiO₂ および50 TiO₂·50 SiO₂ にあたるアルコレート混合物では、前述の30 TiO₂·70 SiO₂ 組成の場合と同様7~10日後に粘稠な液体となり、30 cm~100 cm の長さの繊維を

Table 2. Occurrence of spinnability in the alcoholate mixtures for the TiO₂-SiO₂ system.

Composition of alcoholate mixture**1 (calculated as oxide)	Held by exposing to atmosphere	
	Observation	Spinning**2
100 SiO ₂	Solidification to the jelly-like state without occurrence of spinnability	Impossible
10 TiO ₂ ·90 SiO ₂	Viscous state appears in 7 to 10 days	Possible**3
30 TiO ₂ ·70 SiO ₂	"	"
50 TiO ₂ ·50 SiO ₂	"	"
70 TiO ₂ ·30 SiO ₂	Viscous state appears but the surface has a harder layer	Difficult
100 TiO ₂	"	"

**1 Alcoholates for TiO₂ and SiO₂ are, respectively, Ti(O-isoC₃H₇)₄ and Si(OC₂H₅)₄.

**2 Tested by dipping a glass rod in the mixture and pulling it up quickly.

**3 30~100 cm long fibers could be drawn.

容易に紡糸することができる。紡糸可能な期間、すなわち、液体が曳糸性のある粘稠状態にとどまる時間は1時間以上に達する。70 TiO₂·30 SiO₂ または100% TiO₂ のようにTiO₂ の割合が多い組成では、曳糸性のある粘稠液体は得られるが、空気に接する液体表面に硬い皮が生成するので、ガラス棒を用いる方法では10 cm程度の繊維しか得られない。100% SiO₂ の組成では加水分解の途中で曳糸性のある粘稠な状態は現われず、低粘性の液体はゼリー様のゲルに直接変化する。

100% SiO₂, 10 TiO₂·90 SiO₂, 50 TiO₂·50 SiO₂ の各組成について水を加える実験を行ったが、前述の30 TiO₂·70 SiO₂ 組成の場合と同様、水を添加すると、固化までの時間は短縮されることがあっても曳糸性は現われなくなることが確かめられた。

2.3 Al₂O₃-SiO₂ 組成用混合物の紡糸

30 Al₂O₃·70 SiO₂ 組成(重量%)となる液体混合物についてTiO₂-SiO₂ 系の場合と同様大気中に放置したときに紡糸可能かどうかを調べた。SiO₂ の原料としてはシリコンテトラエトキシド(液体)、Al₂O₃ の原料としてはアルミニウムイソプロポキシド Al(O-isoC₃H₇)₃ (固体、和光純薬製)を使用した。原料の一部が固体であるのでこれを溶解して混合物を均一な溶液とするため溶媒としてエチルアルコールを用いた。エチルアルコールとしては、無水物が必要であるが、このためには少量の市販の99.5%アルコールにMg金属リボンを加え、ふつとうさせてMg(OC₂H₅)₂ とし、これに多量のアルコールを加えてその中の水分をMg(OC₂H₅)₂ と反応させ、生成物のMg(OH)₂ は沈澱として除去し、無水アルコールを得る方法を利用した。

アルミニウムイソプロポキシド25 g, シリコンテトラエトキシド50.5 g, エチルアルコール49.5 gを混合して80°Cで10時間密閉四つ口フラスコ中で還流下で攪拌した。得られた無色の液体を、ビーカーに約50 ccずつ分けてとり、大気に曝して室温(29~32°C)で放置し



Fig. 2. Fibers drawn from the viscous liquids formed in the course of hydrolysis of the mixture $\text{Al}(\text{O-isoC}_3\text{H}_7)_3 + \text{Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_4$ corresponding to the oxide composition $30 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 70 \text{ SiO}_2$ in weight.

た. はじめ低粘性であった液体は 35 時間後に曳糸性のある粘稠な液体となり, 繊維を紡糸することができた. 紡糸可能な粘稠状態は 30 分ないし 60 分続いたが, 液体はその後固化して硬いゲルになった. 得られた繊維の写真を図 2 に示す.

液体混合物を放置したときに紡糸可能な粘稠液体になるのに必要な時間は TiO_2 - SiO_2 系の場合とおなじように温度, 湿度, 容器の形状など種々の条件によって変化すると考えられる. 本研究では詳しい検討はしなかったが, たとえば室温が $15 \sim 23^\circ\text{C}$ のときには上述の 35 時間 ($29 \sim 32^\circ\text{C}$ のとき) にたいして, はるかに長い約 2 週間を要した.

2.4 粘度および pH の時間変化

数種の TiO_2 - SiO_2 系組成用のアルコレート混合液体を大気中に放置した場合の粘度および pH の時間変化の測定結果をそれぞれ図 3 および図 4 に示す. 図 3a は $14 \pm 4^\circ\text{C}$ で放置した場合であり, これからわかるように, 混合液体の粘度は大気中に放置することによって時間が経過するにつれて次第に増大する. はじめのうちは変化は緩慢であるが, ある時間が経過すると急激に増大して曳糸性が見られる粘度値に達する. 紡糸が可能などのときの粘度の値は数ポアズ~数百ポアズである. さらに時間が経過して鋼球落下法で粘度が測定できない程度に固化したときには粘稠性がなくなり, 紡糸は不可能になる. 図 3b は放置したときの温度が 28°C の場合であり, 温度が高くなると曳糸性が見られるまでになる時間が著しく短縮されることがわかる.

図 4 から, 混合液体の pH は大気中に放置することによって時間とともに次第に減少する. すなわち, 液体は酸性になることがわかる.

2.5 繊維の加熱

常温で繊維を紡糸した場合, その表面積が体積にくらべて大きいと容易に加水分解が完了し, したがって繊維は直ちに固化する. また, 水分およびアルコールの蒸発が急速におこり, 短時間で硬化する. 硬化した繊維を 500°C で加熱すると繊維はその形を保ったまま酸化物が

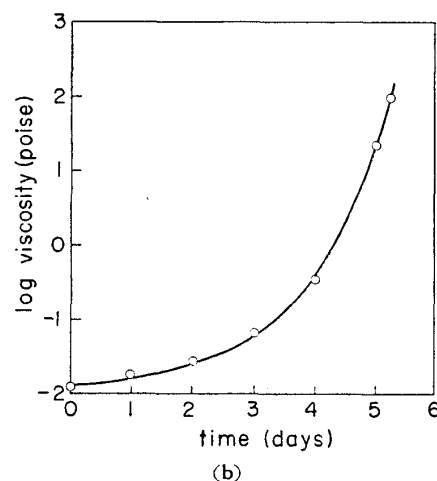
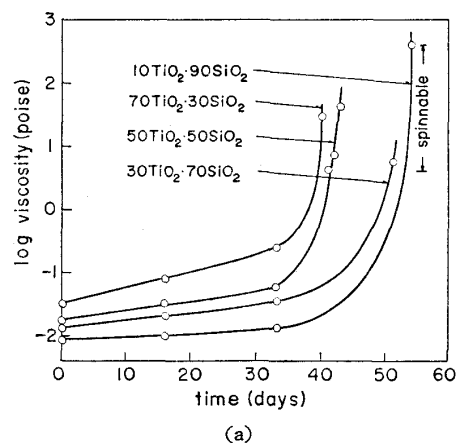


Fig. 3(a) Variation of viscosity of alcoholate mixtures exposed to the atmosphere as a function of time at $14 \pm 4^\circ\text{C}$.
(b) Variation of viscosity of alcoholate mixture corresponding to the oxide composition $30 \text{ TiO}_2 \cdot 70 \text{ SiO}_2$ at 28°C .

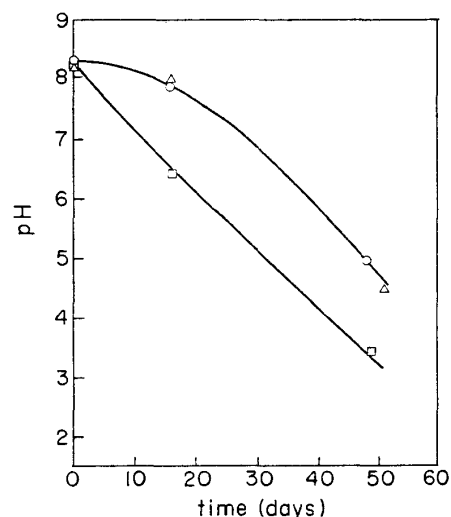


Fig. 4. Variation of pH of alcoholate mixtures exposed to the atmosphere as a function of time at $14 \pm 4^\circ\text{C}$.
□; $30 \text{ TiO}_2 \cdot 70 \text{ SiO}_2$, △; $50 \text{ TiO}_2 \cdot 50 \text{ SiO}_2$,
○; $70 \text{ TiO}_2 \cdot 30 \text{ SiO}_2$

ラスとなる. ただし炭素質が残存するため黒色の外観を示すものが多い. こうして得られるガラス繊維の詳しい

性質については今後研究を進める。

3. 考 察

上述のように、適当な組成の TiO_2 - SiO_2 系ならびに Al_2O_3 - SiO_2 系アルコレート混合物液体あるいはアルコレート混合物のエチルアルコール溶液を大気中に放置すると、ある時間経過したのちに粘度が急速に増大し、固化前の約1時間の間粘度が数ポアズ～数百ポアズの状態となり、紡糸することが可能である。平井によれば⁷⁾、液体の曳糸性は複雑であるが、液体の粘度が高い場合は温度を上昇させ、低い場合は温度を低下させると粘度が適当な値になって曳糸性があらわれるとされている。しかし、本研究における試料では、加水分解の進行途次を利用しているため、粘度の時間変化が著しく、粘稠液体になる前の低粘性状態(粘度が数センチポアズの時)においては多少温度を下げて曳糸性は得られないだろうし、粘度が高くなった後には温度を上昇させるとむしろ加水分解反応が促進されるため加熱によって粘度を下げることは不可能であろう。このことと、実際に繊維を紡糸するときの便宜を考えれば、室温で紡糸することを目的として行った本研究は十分実用に適しているといえよう。

平井⁷⁾はさらに、ガラス棒をひきあげる方法で曳糸性を定性的に調べる場合に棒の速さは約 10 cm/sec で、装置によって行うときにもこれとほぼ同様であると述べている。本研究では手動により定性的に曳糸性を調べたが、棒の速度は 10 cm/sec の程度であり、したがって本研究では一般的な方法で曳糸性を調べたことになる。

アルコレート混合液体を室内で大気に曝したときに加水分解がどのように進むかはまだあまりよくわかっていないが、加水分解に必要な水分がアルコレート混合物中に空気中から徐々に入るばかりでなく、炭酸ガスも溶けこんで炭酸が生成し、これが加水分解を促進することが推察される。図4に示したように放置時間とともに pH が低下し、液体が酸性になるのは炭酸が生成するためと考えられる。水分と炭酸の均質な分布によって均質に加水分解が進行することが紡糸可能な状態の出現に寄与すると考えられる。

本研究でみいだした紡糸方法を製造に応用するためには粘度が適当な値になるまで放置すべき時間をあらかじめ知る必要があるが、これは温度、大気中の湿度、あるいは炭酸ガス濃度を一定に保って測定しておけばよいと考えられる。実際に粘度の測定を継続的に行って紡糸可能な時点を知ることもちろん必要である。さらに今後検討すべき点として、紡糸可能な状態に達したときに液体を空気から遮断して紡糸中それ以上加水分解反応が進行するのを抑制する可能性を調べること、紡糸可能な状態に到達するのに必要な放置時間を短縮することなどである。

4. 総 括

金属アルコレート混合物の加水分解とその後の加熱によって溶解過程を経ずに比較的低温度で酸化物ガラスを調製する方法をガラス繊維の製造に応用するため、加水分解過程での紡糸の可能性を検討し、つぎの結果を得た。

1) 金属アルコレート混合液体、あるいはそのアルコール溶液を大気中で放置すると加水分解が進行して次第に粘度が増大し、ついには固化するが、固化前に粘稠な曳糸性のある状態が出現し、その際液体から繊維を紡糸することができた。

2) 加水分解を促進する目的でアルコレート混合液体に水を直接添加すると加水分解が局部的に進行して沈澱が生じるため紡糸は不可能であった。少量の水をアルコール溶液として添加すると、沈澱は生じなかったが、大気中に放置した場合紡糸可能な状態は出現せず、混合液体は低粘性状態から曳糸性のない固化状態に直接移行した。

3) 1の方法で10 TiO_2 ・90 SiO_2 (重量%), 30 TiO_2 ・70 SiO_2 , 50 TiO_2 ・50 SiO_2 , 70 TiO_2 ・30 SiO_2 の酸化物組成に対応するアルコレート混合液体(チタンイソプロポキシシド+シリコンテトラエトキシド)から繊維を紡糸することができた。

4) 1の方法で Al_2O_3 - SiO_2 系酸化物組成に対応するアルコレート混合物のアルコール溶液(アルミニウムイソプロポキシシド+シリコンテトラエトキシド+エチルアルコール)から繊維を紡糸することができた。

5) 加水分解過程で紡糸した繊維を 500°C で加熱することにより酸化物ガラス繊維を調製することができた。

謝 辞 本研究は昭和48年度大倉和親記念研究助成費および昭和50年度文部省科学研究費(試験研究-2)によって行った。感謝申し上げます。また、実験の一部を手伝っていただいた松原辰巳氏に感謝します。

文 献

- 1) H. Dislich, *Angew. Chem.*, **83** [12] 428-35 (1971); *Glastech. Ber.*, **44** [1] 1-8 (1971).
- 2) K. Kamiya, S. Sakka, I. Yamanaka, *Proc. 10th Int. Conf. Glass*, **13**, 44-48 (1974); 作花済夫, 神谷寛一, *材料科学*, **11** [6] 291-97 (1974).
- 3) 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).
- 4) 堀切尚三, 辻孝三, 安部康明, 福井明男, 一木英一, 特許公開公報, 特開昭 50-12335, 1975年2月7日.
- 5) E. Wainer, *Patentschrift*(ドイツ特許明細書) 1249832, 1968年4月11日
- 6) ゲルハント・ヴィンテルほか, 特許出願公告昭 48-17615, 1973年5月30日
- 7) 平井西夫, *日化*, **75** [10] 1019-27 (1954); *日化*, **76** [5] 532-34 (1955).

(6/7/1976 受付)