

ゾル・ゲル法によるガラスの合成

——反応設計のためのパラメーター制御——

三重大学工学部教授 神谷 寛一

1. はじめに

ゾル・ゲル法はセラミックスおよびガラスの新しい製造法として発展しつつある。この方法は液態（酸化前駆体ゾル）から出発し、常温付近で固態（ゲル）とし、それを比較的低い温度で加熱してセラミックスあるいはガラスを作るものであり、従来から行われている天然鉱石粉末（固態）を高温で焼結ないし溶融して固態を作る手法とは基本的に異なる。つまり、最終的には同じ物が得られるにしても熱履歴が全く異なることになる。この方法の利点はいくつか挙げられるが、最も特徴的なことは最高履歴温度が従来の方法から見れば非常識に思えるほど低いことである。

ガラスに限らずセラミックスの合成分野におけるゾル・ゲル法の最近の進歩がいくつかの成書¹⁾⁴⁾に見られる。ここでは今までにゾル・ゲル法によってどんなガラスが合成されているかを概観し、今後この方法を更に進歩させ、ガラスを tailoring するのに必要なパラメーター制御についての検討例を紹介する。

2. ゾル・ゲル法によるガラスの合成例

図1に現在までに実施されているゾル・ゲル法によるガラス合成の手法を SiO_2 を例として、また表1に、図1中の手法で合成されているいくつかのガラスを示す。実際にはこれ以外に多数のガラスが作られているがここには形態の明確なものをとりあげた。

合成法はコロイド法と化学重合法とに大別できる。コロイド法ではまず原料の SiCl_4 の加水分解または Si(OR)_4 (R はアルキル基) の塩基触媒下での加水分解で超微粒の SiO_2 を調製し

それを懸濁させてゾルとし、次に pH 調整又は濃縮してゲルに変換する。このゲルは多孔性であるので加熱によって粒子を焼結させ無孔のガラスに変えられる。この方法はコーニング社およびベル研究所で開発されたもので、透明なガラスにするには粘性流動が十分に起こる $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ での加熱が必要である。この場合 SiO_2 ゾルは型込成形でき、チューブや大型のガラスが作られる。

化学重合法では Si(OR)_4 の加水分解で生成する Si-OH 基間の脱水縮合によって生成するシロキサンポリマー ($-\text{Si-O-Si}-$ 結合をもつ) を徐々に成長させてゲルを作る。次節以降で詳しく議論するが、 Si(OR)_4 の加水分解を制御することにより繊維状、フィルムおよびバルクガラスを作るのに適した形態のシロキサンポリマー（線状から三次元網目状のもの）を得ることができる。この方法で得られる SiO_2 バルクゲルは高々 1000°C の温度で SiO_2 ガラスに変わる。必要最高加熱温度はコロイド法に比べずいぶん低い。これはゲルの緻密化機構がコロイド法では粘性流動であるのに対し化学重合法では残存する Si-OH 基間の分子間縮合重合であるからと考えられている。

SiO_2 ガラスの合成には威力を発揮したコロイド法の多成分系ガラス合成への応用は現在のところ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系に限られている。多成分ガラスを化学重合法で作るときは、液状で原料アルコキシドを混合するため各成分の原子レベルでの分散が期待できるのに対し、コロイド法では微細とはいえ粒子の混合となり成分の均一な分散が困難なことから、必要加熱温度が高くなり、ガラスによっては結晶化が起こるといった不利な点があるからではないかと考えられる。化

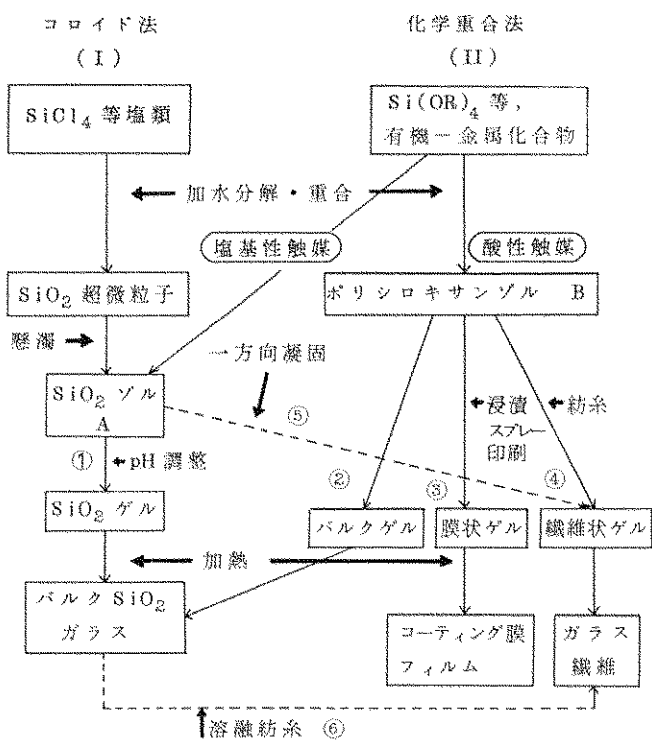


図 1 ゼル・ゲル法によるガラス (SiO₂ ガラス) 合成のフローチャート

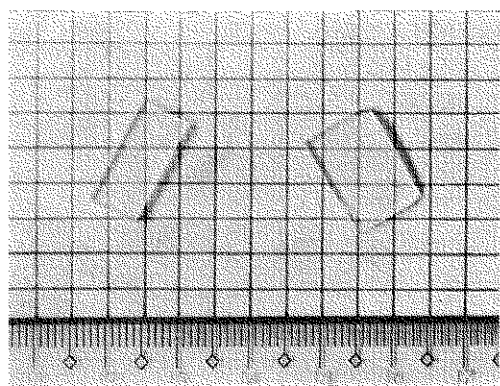
表 1 ゼル・ゲル法で合成されたいくつかのガラスとその手法

ガラス	バルク	膜	繊維	
SiO ₂	1*, 2	3	4, 5, 6**	*大型 **光ファイバー用
B ₂ O ₃ -SiO ₂	2	3		
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	2		4	
TiO ₂ -SiO ₂	1, 2	3	4	
ZrO ₂ -SiO ₂	2*	3	4	*結晶化ガラスを含む
CaO-SiO ₂	2			
Na ₂ O-SiO ₂	2			
Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	2	3		
Na ₂ O-ZrO ₂ -SiO ₂			4	
N-含有ガラス	2	3	4	ゲルのアンモノリシス
C-含有ガラス	2		4	CH ₃ ・Si(OR) ₃ 等の使用
NASICON	2	3		
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂		3*		*結晶化ガラスを含む
ホウケイ酸ガラス	2			ホットプレス併用
La ₂ O ₃ -SiO ₂	2			〃

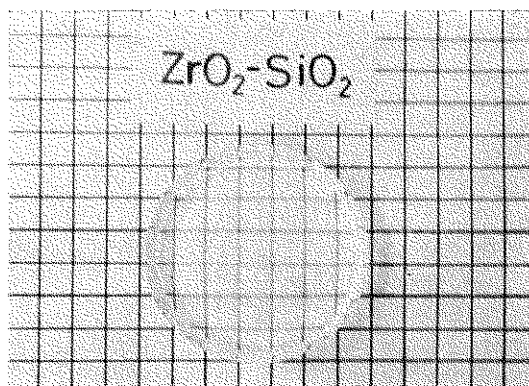
学重合法による場合、必要加熱温度は SiO₂ に限らず他の組成物 (図 2) についても高々 1000 °C である。

ガラス繊維は化学重合法による場合 (ルート

4) は、曳糸性ゾルを直接紡糸して得られる。コロイド法では例えばゾルを一方に凝固させ溶媒の細い柱の隙間にコロイド粒子を線状に並べる操作 (ルート 5) が必要となる。ゾルを基



(a)



(b)

図 2 ソル・ゲル法で作製した (a) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガラスおよび (b) $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス

板にスプレーしたり、スラリーをスクリーン印刷するかまたは基板をゾルに浸漬し引き上げる方法 (Dip-coating) でコーティング膜を調製し加熱によりガラス化することができる (ルート 3)。Dip-coating で良質のコーティング膜を作るに当たっての詳細および問題点は別の文献⁵⁾に記した。

3. ソル・ゲル法によるガラス合成で考慮すべき因子

ゾル・ゲル法とくに化学重合法によるガラス合成には以下の化学的および物理的過程が含まれる (例: SiO_2)。

- 1) 原料の加水分解
- 2) Si-OH 基間の脱水縮合重合によるシロキサンポリマーの生成
- 3) ゲル化に到るまでのシロキサンポリマーの成長
- 4) 多孔性ゲルの加熱による残留 OH, OR 基の放出とそれに伴う収縮

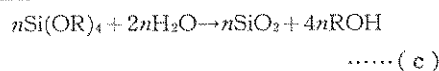
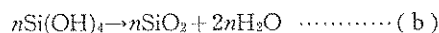
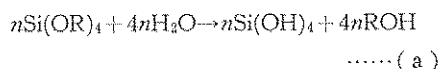
1~3の過程でどんな形態のポリマーが得られるかはガラスを tailoring する上で重要である (繊維を作るには線状ポリマーを作る等)。また現在までの例で見ると、この方法でガラスを作るには日単位の時間 (長い例では数カ月) が必要とされている。ゾル・ゲル法をより実用的にするには各工程に要する時間の短縮化が望まれる。

上記 1~3 の反応速度および生成するポリマ

ーの形態に影響を及ぼす因子として原料アルコキシドの種類と濃度, 加水分解のため添加する水の量, 溶媒の種類と量, 触媒の種類と量, 反応温度が挙げられる。これらの因子は反応速度, 生成ポリマーの形態のいずれかだけに影響する場合もまた両者に影響する場合もある。各因子の影響の全般的かつ系統的な調査はゾル・ゲル法の発展のためには不可欠であるが、まだ十分行われるには至っていない。その中で Si (OC_2H_5)₄(TEOS), Si(OCH_3)₄(TMOS) を主とした検討例を以下に記す。前述のようにパラメーターが多く、また研究者によってどのパラメーターを固定するかが異なるので結果を直接比較することが難しく説明が定性的にならざるを得ない点があることを予めお断りしておきたい。

4. 各種因子の加水分解と重合速度への影響

$\text{Si}(\text{OR})_4$ の加水分解 (a 式) と重合 (b 式) は形式的には以下のように表される。



加水分解の速度は原料濃度 C_s と水の濃度 $C_{\text{H}_2\text{O}}$ に依存することが a 式から予想される。Aelion⁶⁾ は水が過剰に存在する場合その速度は触媒の種類によって異なり原料モノマーの減少量として以下のように表されることを示した。

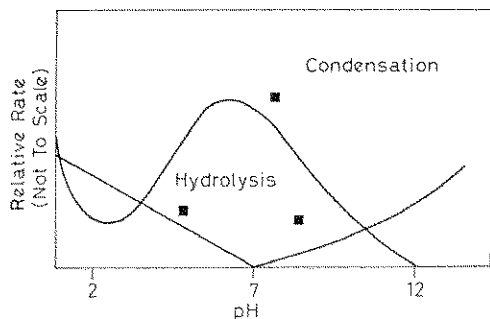


図 3 TEOS の加水分解および重合速度に及ぼす pH の影響

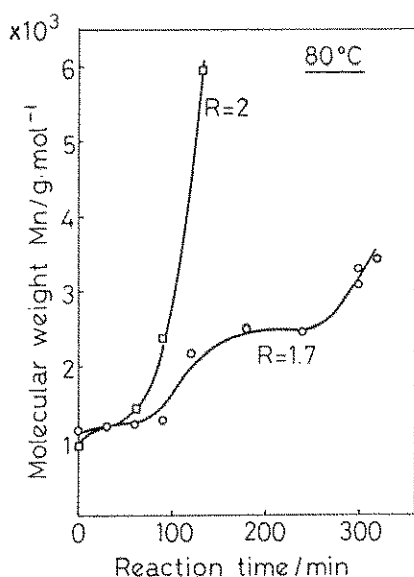


図 4 TEOS/H₂O/C₂H₅OH/HCl 溶液についてのシロキサンポリマーの分子量変化 (C₂H₅OH/TEOS=1.0, HCl/TEOS=0.01)

$$\begin{aligned}
 -dx/dt &= k_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot C_s \text{ (酸触媒)} \dots\dots (d) \\
 -dx/dt &= kC_s + C \text{ (塩基触媒)} \dots\dots (e) \\
 k &= 0.051 \times C_{\text{H}^+} \text{ (} C_{\text{H}^+} \text{ はプロトン濃度)} \\
 &\dots\dots (f)
 \end{aligned}$$

重合速度を加水分解とは区別して検討した例を図 3⁷⁾に示す。重合速度は pH によって極大、極小をもつように変化している。しかし多くの場合加水分解で生成するシラノール基は直ちに重合してシロキサンポリマーを作るので(a)と(b)を区別して考えることは難しい。その情況を一例として図 4 に示す。これは TEOS を種々

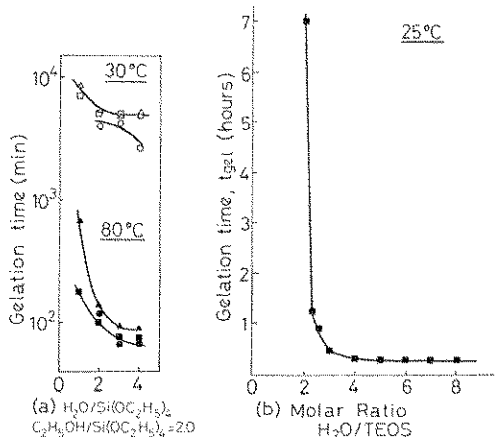


図 5 TEOS のゲル化時間に及ぼす水の量の影響 (a): 触媒 HCl (b): 触媒 HF⁹⁾

の時間加水分解し、生成物をトリメチルシリル (TMS) 化 (残存する活性な OR または OH 基を -OSi(CH₃)₃ でキャッピングする方法) しその分子量を測定した結果である。TMS 化した単量体の分子量は 384 であるから、反応開始直後すでにオリゴマー程度の重合体が生成していることが分かる。そこで反応 (a), (b) を個々に論ずるよりむしろ反応が進行しゲル化 (図 4 で分子量が急増する付近) する時間をもって反応速度を論ずることが広く行われている (最近の ²⁹SiNMR の進歩により、今後は a, b を区別した反応過程がより詳しく調べられるようになる)。以下ではこのゲル化の速度をもって各種因子の影響を述べる。

4-1. 水の量の影響

TEOS について HCl と HF を触媒とした場合の水の量のゲル化速度に及ぼす影響^{8,9)}を図 5 に示す。前者では水以外の溶液組成は TEOS/C₂H₅OH/HCl (モル比)=1/2/0.001~0.1, 後者では TEOS/C₂H₅OH/HF=1/4/0.05 である。溶媒の C₂H₅OH の量、触媒のちがいがあっても、ゲル化時間は水の量の増加とともに単調に減少していることがわかる。水の量が TEOS に対しモル比で 4 以下のときその影響は著しい。

4-2. 反応温度の影響

従来から断片的にはゲル化は温度が高いほど早くなる (図 4 および 6) ことがわかってい

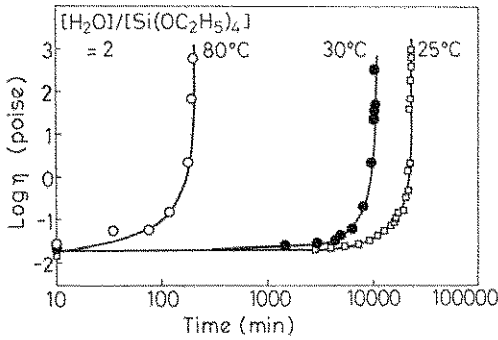


図 6 TEOS のゲル化速度に及ぼす反応温度の影響
TEOS/H₂O/C₂H₅OH/HCl=1:2:1:0.01

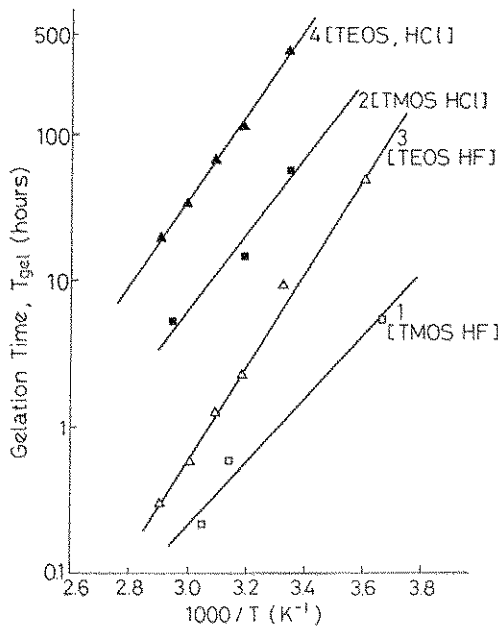


図 7 TEOS, TMOS のゲル化速度に及ぼす反応温度の影響⁹⁾
(TEOS, TMOS)/H₂O/ROH/HX=1:4:4:0.05

る。TEOS, TMOS についての系統的な結果⁹⁾を図 7 に示す。図 7 よりゲル化が一種類の活性化過程であることがわかる。図 4, 6 および 7 で、原料、水の量、触媒の種類と量が違って同じ傾向の変化が見られることから他のパラメーターによらず反応温度を高くするとゲル化は早くなると結論できよう。

4-3. pH, 触媒の種類

図 3 で見られたように Si(OR)₄ の加水分解、縮合重合ひいてはゲル化に対する pH の影響は

表 2 種々の触媒の TEOS のゲル化速度への影響¹⁰⁾

Catalyst	Concentration (mole: TEOS)	Apparent Initial pH of Solution	Gelation Time (hr)
HF	0.05	1.90	12
HCl	0.05	0.05 ^a	92
HBr	0.05	0.20	285
HI	0.05	0.30	400
HNO ₃	0.05	0.05 ^a	100
H ₂ SO ₄	0.05	0.05 ^a	106
HOAc	0.05	3.70	72
NH ₄ OH	0.05	9.95	107
NO catalyst		5.00	1000

^aBetween 0.00 and 0.05

単調ではない。また HCl, HF および他のプロトン酸の反応速度への影響の度合が異なるとの結果¹⁰⁾ (表 2) が得られているが、これは pH の差よりむしろ陰イオンの影響であると考えられている。酸触媒と塩基触媒との差は、反応速度にも反映されるが、むしろ後述するように反応機構への影響が大きい。

4-4. 原料濃度 (稀釈度)

現在のところこのパラメーターだけの影響を系統的に調べた例はないが、式 d, e から予想されるように原料濃度が大きい程ゲル化時間は短くなるものと考えられる。

4-5. 溶媒の種類

TEOS や TMOS は水とは混じり合わないの、共通溶媒としてアルコール類を用いて均一溶液とするのが普通である。溶媒の違いによりゲル化時間が異なる例を表 3¹⁰⁾ に示す。系統的な結論を出すにはデータは十分ではないが、蒸気圧の高い溶媒を用いるとゲル化は早く起こるといえそうである。

表 3 溶媒の種類と TEOS 及び TMOS のゲル化の関係¹⁰⁾

Raw material	Solvent	Vapor* pressure/Torr	Gelation time/hr
Si(OCH ₃) ₄	C ₂ H ₅ OH	56.7	152
	CH ₃ OH	122	44
	n-C ₃ H ₇ OH	19.7	131
Si(OC ₂ H ₅) ₄	C ₂ H ₅ OH	56.7	242
	CH ₃ OH	122	108
	n-C ₃ H ₇ OH	19.7	246

* at 25°C

表 4 Si(OR)₄ の側鎖 R の種類とゲル時間⁷⁾

Formula	Hydrolysis time up to gel formation, hr
(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	2
(n-C ₄ H ₉ O) ₄ Si	32
(CH ₃ (CH ₂) ₆ O) ₄ Si	25
(CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ O) ₄ Si	75
(n-C ₄ H ₉ O)(t-C ₄ H ₉ O) ₃ Si	236
(sec-C ₄ H ₉ O) ₄ Si	500

4-6. 原料アルコキシドの種類

Si(OR)₄ の R によるゲル化時間の違いを表 4⁷⁾ に示す。R 鎖が長くなるか分枝をもつとゲル化は遅くなることが分かる。これは鎖が長い、形が複雑になることにより、水の Si 位又は O 位への攻撃の確率が小さくなるからであろう。

5. 各種因子の加水分解生成物およびゲル構造に対する影響

加水分解によってアルコキシドから生成するポリマーの形態やゲルの構造の制御はゾル・ゲル法の成否を決める鍵である。繰り返しになる

が繊維を作るときは線状ポリマーを、バルクのときは三次元構造のポリマーでかつ加熱によっても割れない構造をもつゲルを作る必要がある。

Si(OH)₄ の重合挙動が図 8 のように模式的に表されている¹¹⁾。二量体、環状ポリシロキサンを経てまず SiO₂ 微粒子が形成されるが、酸性条件下ではその粒子は成長せず合体して網目状となり、塩基性条件下では粒子は徐々に成長し球状粒子を含むゾルとなる。

Si(OR)₄ でも Si(OH)₄ とおなじく pH (7.0 を境に) により生成するポリシロキサンの形態は変わるが、細部については異なる反応機構が考えられている。それは a 式からもわかるように当量以下の水を加えた場合 Si(OR)₄ の加水分解生成物は Si(OH)₄ とはならず未反応 OR をもち、かつ Si-OH 基間の脱水縮合重合は残存 OR の加水分解より速やかに起こる (図 9) からである。つまり Si(OR)₄ を原料とすると未反応 OR を側鎖に持ったまま重合が進行するわけ

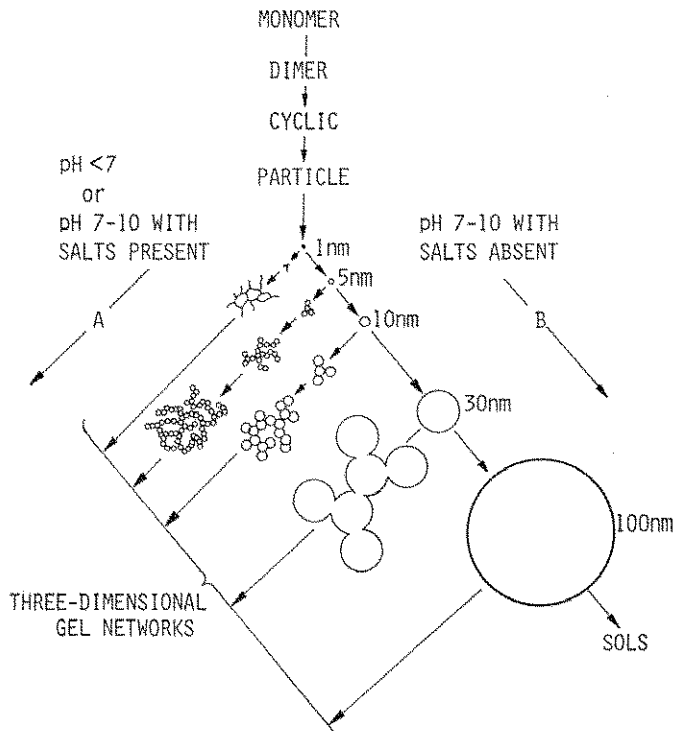


図 8 Si(OH)₄ の重合モデル¹¹⁾

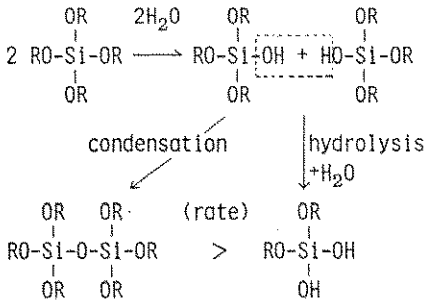


図9 Si(OR)₄の加水分解・重合の模式図

である。従って加水分解条件を制御してどれだけの未反応 OR を残すかによって以降成長するポリマーの形態が変わると考えられる。

5-1. 水の量とポリマー形態

Si(OR)₄の加水分解で生成するポリシロキサン¹²⁾の形態が以下の方法で調べられている。

- 1) 分子量 (\bar{M}_n) と極限粘度 $[\eta]$ の関係
- 2) X線小角散乱 (SAXS)
- 3) 分子量と元素分析

1) ではポリシロキサンを前述のように TMS 化して単離し、凝固点降下から M_n を、また相対粘度 η_{rel} から還元粘度 η_{sp}/C (C はポリマー濃度, $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$) を求め、これの濃度依存性を濃度 0 に外挿して極限粘度 $[\eta]$ を測定する。 \bar{M}_n と $[\eta]$ の間には次の関係が成立し、

$$[\eta] = K\bar{M}_n^\alpha \dots\dots\dots (g)$$

指数 α はポリマーの形態に依存し、線状、板状、球状に対しそれぞれ 1.0, 0.5, 0.0 の値をとる。従って実測される α から、ポリマーが分子量の増大につれてどのような形態で成長していくかが示唆される。

2) では系内に電子密度 (濃度や密度) のゆらぎがあると小角 (0~数°) において X 線散乱

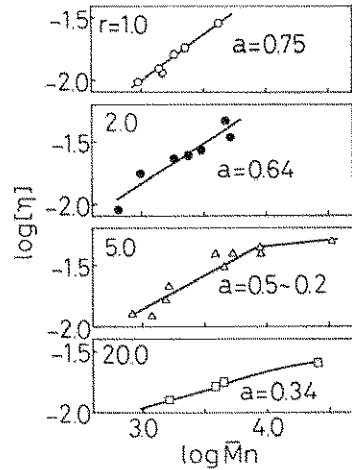


図10 表5の組成の TEOS/H₂O/C₂H₅OH/HCl 溶液に生成するシロキサンポリマーの分子量 \bar{M}_n と極限粘度 $[\eta]$ の関係¹²⁾

が生ずることを利用するもので、小角散乱強度 $I(K)$ ($K=2\pi\sin\theta/\lambda$) の K 依存性からポリマーの大きさや形態が予測される。 $\log I(K) - \log K$ プロットで Porod 領域における勾配はポリマー形態に依存し、線状ポリマーでは 2.0 あるいはそれ以下、分枝をもつポリマーでは 2.00~2.16、密な粒子では 4 となる。

HCl を触媒とし 1~20 の H₂O/TEOS (モル比 R) をもつ TEOS/H₂O/C₂H₅OH/HCl 溶液 (表5) について得られた \bar{M}_n と $[\eta]$ の関係¹²⁾ を図10に示す。 R が1および2では α はポリマーが線状に、また $R=20$ では三次元に成長していることを示唆する値である。 $R=5.0$ ではポリマーは成長に伴い線状から三次元構造に変化することがうかがえる。

n -C₃H₇OH を溶媒とし、HCl 又は NH₄OH を触媒とした表6の組成をもつ TEOS/H₂O/C₂

表5 分子量 M_n と極限粘度 $[\eta]$ の測定に用いた TEOS/H₂O/C₂H₅OH/HCl 溶液の組成¹²⁾

Solution	Si(OC ₂ H ₅) ₄ (g)	H ₂ O r^*	C ₂ H ₅ OH (ml)	Concentration of SiO ₂ (wt%)	Spinnability	Time for gelling (h)
1	169.5	1.0	324	33.3	Yes	233
2	178.6	2.0	280	42.3	Yes	240
3	280.0	5.0	79	61.0	No	64
4	169.5	20.0	47	33.5	No	138

* The molar ratio of added HCl to Si(OC₂H₅)₄ is 0.01

* r is molar ratio of added H₂O to Si (OC₂H₅)₄

表 6 X線小角散乱の測定に用いられた TEOS/H₂O/C₃H₇OH/Catalyst 溶液の組成 (mol%)

Sample	n-prop	H ₂ O	TEOS	HCl	NH ₄ OH	H ₂ O/TEOS
A2	32.8	55.7	10.9	0.632		5.1
A3	18.4	75.5	6.1	0.005		12.4
B2	39.2	47.9	12.9	0.010	0.016	3.7

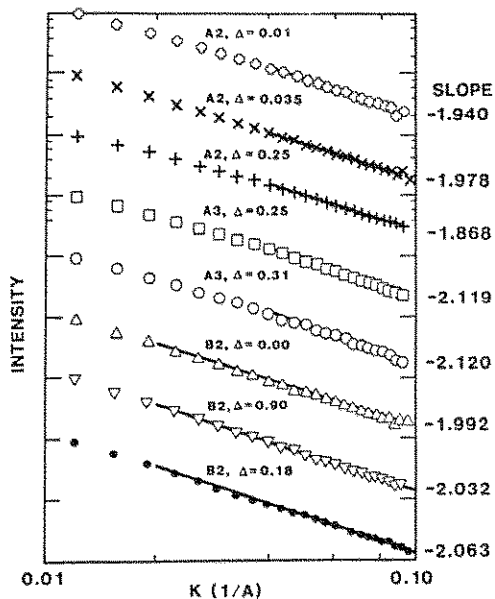


図 11 表 6 の組成をもつ TEOS 溶液中に生成するシロキサンポリマーの X 線小角散乱強度の角度 ($K=2\pi\sin\theta/\lambda$) 依存性¹³⁾
 Δ : 相対時間 t/t_{gel}

H₂O/触媒溶液について、種々の時間に生成するポリマー溶液の SAXS データ¹³⁾ ($\log I(K)-K$ プロット) を図 11 に示す。HCl 触媒の溶液で、 R の小さい A_2 では直線の勾配は 2 以下でポリマーは線状であり、反応が進んでもその形態が維持され、 R の大きい A_3 では勾配は 2 以上でポリマーは分枝をもつことが示唆される。この結果をもとに Brinker のグループは R が小さいとき (5 以下) には図 12 a に示す線状ポリマーが生成し、からみ合っでゲル化し、 R が大きいと分枝をもつポリマーのクラスター (図 12 b) が合体してゲル化する模式図¹⁴⁾ を提案した。また B_2 (NH₄OH 触媒) では、 A_3 と似た $I(K)-K$ 関係が成立することから NH₄OH 触媒のときは、従来云われている密な粒子が生成するのではなく、図 12 b のような分枝したポリマーのクラスターが生成するとしている。

5-2. 水の量以外の因子の影響

TEOS/H₂O/C₂H₅OH/HCl=1:4:1:(0.01~0.1) 組成の溶液について 30 と 80°C で生成する

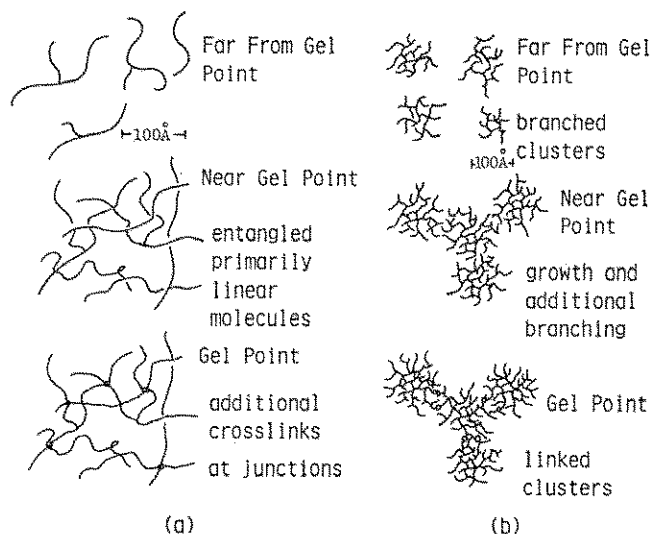


図 12 表 6 の組成の TEOS 溶液に生成するシロキサンポリマーの形態とゲル化のモデル¹⁴⁾
 (a) A_2 H₂O/TEOS 小, HCl 触媒, (b) A_3 H₂O/TEOS 大, HCl 触媒
 B_2 NH₄OH 触媒

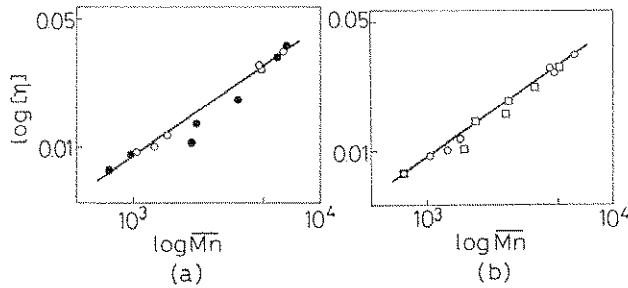


図 13 TEOS/H₂O/C₂H₅OH/HCl (1:4:1:0.01~0.1) 溶液についての M_n と $[\eta]$ の関係
 (a) HCl/TEOS=0.01, 30°C(●), 80°C(○)
 (b) 80°C, HCl/TEOS=0.01(○), 0.1(□)

ポリマーの形態を分子量と極限粘度の関係から調べた。結果を図 13 に示す。用いた実験条件の範囲内では、ポリマーの形態には顕著な差は見られない。また、より広範囲の組成の溶液について、線状ポリマーを含むならばゾルは曳糸性を示すはずであるとの観点から、ポリマー形態を予測する手段として曳糸性を調べた。30°C における結果⁹⁾を図 14 に示す。図より、稀釈度 (C₂H₅OH 量) および pH (HCl はモル比で一定としているので pH は溶液によって変わる) には関係なく曳糸性は H₂O/TEOS 比 (R) で決まると判断できる。HCl 量、温度を変えても曳糸性を示す限界の R がわずかに変動するだけであった。以上のことから TEOS の加水分解で生成するポリマーの形態は HCl を触媒とする限り R 比で決められ他の因子にはほとんど影響されないと考えられる。

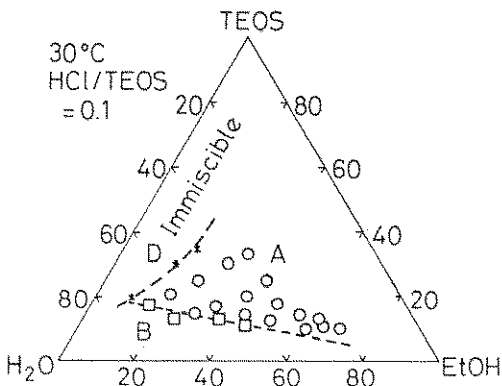


図 14 TEOS/H₂O/C₂H₅OH/HCl 溶液の曳糸性⁹⁾
 ○: 曳糸性有, □: 曳糸性無

R 比が小さいとき生成する線状ポリマーの分子構造は元素分析, GC, NMR 等の手段で調べられ、二重鎖あるいは三重鎖のシロキサンポリマーであると考えられているが詳細は割愛する。

5-3. ゲル構造に影響を及ぼす因子

ゾル・ゲル過程で得られるゲルは加熱によるガラスへの変換過程で大きな収縮を示す。ゲル内での不均等な収縮は破壊の原因となるのでゲルの収縮の制御はバルクガラスの合成に際しては特に重要となる。そのため加熱時に揮発物の除去をゆっくり行いゲル内に歪が急激に発生することのないような以下の工夫がされている。

- 1) 非常にゆっくりした定速加熱
- 2) 制御された湿度下での加熱
- 3) ホルムアミドの添加による揮発の抑制
- 4) 臨界条件下での加熱

これら 1~4 のいずれを採用するにしてもそれをより効率的に遂行するにはゲルの細孔構造や気孔率を制御することが重要である。気孔率は反応温度、触媒の種類と量によって変化することが知られている。また出発原料と溶媒の組合せによっても変化させる。それに関する研究結果¹⁰⁾の一例を表 7 に示す。蒸気圧の小さい溶媒を用いると気孔率、比表面積の大きいゲルが得られる。

ゲルの収縮の制御はガラス繊維を作る上でも重要である。図 15 に TEOS/H₂O/C₂H₅OH/HCl ($R \leq 4$) 溶液 (繊維が得られる組成) について、ゲルの収縮率 (紡糸直後から室内乾燥の段階で生ずる分) と溶液組成の関係¹⁵⁾を示す。取

表 7 各種 $\text{Si}(\text{OR})_4$ と溶媒から作ったゲル (600°C) の特性¹⁰⁾

Sample	Starting	Solvents	Density		Porosity P(%)	Specific Surface Area A (m ² /g)
			Bulk ρ_B	Apparent ρ_A (g/cm ³)		
(A) (1)	$\text{Si}(\text{OH})_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.59	2.18	27	169
(2)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.59	2.21	28	180
(3)	$\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.30	2.00	35	773
(5)	$\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.17	2.11	45	605
(B) (7)	$\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$	CH_3OH	1.56	2.04	24	385
(8)	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	CH_3OH	1.64	2.19	25	160
(9)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	CH_3OH	1.24	2.01	38	673
(C) (12)	$\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1.38	2.09	34	305
(13)	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1.64	2.12	23	285
(14)	$\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	—	—	—	—

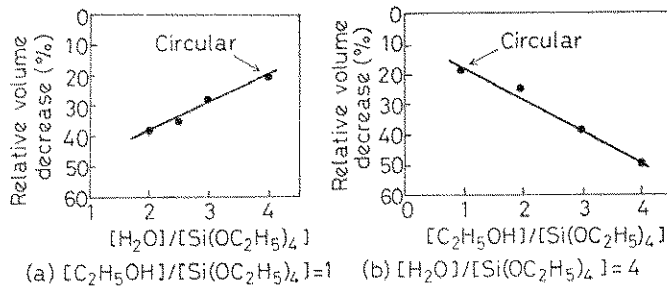


図 15 曳糸性を示す TEOS/ H_2O / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ / HCl 溶液の紡糸時から乾燥までのゲルの収縮率の溶液組成による変化¹⁵⁾

縮率が小さいと繊維の断面は円形で、大きいとまゆ形あるいはより複雑な形であった。繊維では紡糸直後にまず表面が固化し徐々に内部が収縮するので収縮が小さければ円形が維持され、大きいと表面に凹凸が生ずると考えられる。従ってゲルの収縮率を制御できるよう原料や溶媒を選択し他の反応条件を設定すれば繊維断面の形状制御も可能となる。

6. おわりに

金属アルコキッドを原料としてゾル・ゲル法でガラスを合成する場合、多くの因子がその成否を支配している。現在までの限られたデータからではあるが所望する形態のガラスを作るには加水分解過程で生成するメタロキサンポリマーの形態を制御する必要があり、それは主に添加する水の量と触媒の種類（酸か塩基か）によって決まること、他の因子すなわち原料の種類と濃度、反応温度、溶媒の種類、酸触媒の種類

と量はポリマーの形態にはあまり影響せず、反応（ゲル化）速度に大きな影響を及ぼすことを示した。

ゾル・ゲル法によるガラス合成に際し、工程に必要な時間の短縮化、低廉化、歩留りと汎用性の向上のためには、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ や $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ で行われている検討を他の Si-アルコキッド及び Si 以外の金属のアルコキッドにも広め、基礎的データを蓄積し、一般的な制御法を確立する必要がある。

（参考文献）

- 1) Better Ceramics through Chemistry, C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich 編, Northholland, New York, 1984
- 2) Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, L. L. Hench, D. R. Ulrich 編, John Wiley and Sons, New York, 1984
- 3) Science of Ceramic Chemical Processing, L. L. Hench, D. R. Ulrich 編, John Wiley and Sons, New York, 1986

- 4) Proceedings of the Third International Workshop on Glasses and Glass Ceramics from Gels, *J. Non-Crystalline Solids*, **82** (1986)
- 5) 神谷, 横尾, 表面, **24**, 131 (1986)
- 6) R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5705 (1950)
- 7) H. Schmidt and H. Cholze, in "Glass-Current Issues", A. F. Wright and J. Dupuy, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht 編, 1985, p. 263
- 8) K. Kamiya and T. Yoko, *J. Mat. Sci.*, **21**, 842 (1986)
- 9) M. W. Colby, A. Osaka and J. D. Mackenzie, *J. Non-Crystalline Solids*, **82**, 37 (1984)
- 10) J. D. Mackenzie, in ref. 3, p. 113
- 11) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley and Sons, New York, 1979, p. 174
- 12) 神谷, 横尾, 作花, 窯業協会誌, **92**, 242 (1984)
- 13) D. W. Schaefer and K. D. Keefer, in ref. 1, p. 1
- 14) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *J. Non-Crystalline*

Solids, **70**, 301 (1985)

- 15) S. Sakka and K. Kamiya, in "Emergent Process Methods for High-Technology Ceramics". R. F. Davis, H. Palmour and R. L. Porter 編, Plenum Press, New York, 1984, p. 83

(筆者紹介)



神谷寛一 (かみやかんいち)
 昭和39年 名古屋大学工学部応用化学科卒業
 44年 同大学院博士課程修了 (工学博士)
 昭和44年4月～昭和46年3月 財団法人豊田理化学研究所

昭和46年4月 三重大学工学部助教授
 58年7月 同 教授
 現在に至る.