トリエチルアルミニウムとエチルシリケート-40を用いた アルミナ繊維紡糸液の構造と焼成過程

島田 健・近石一弘・梅崎 博・沖 泰行・前川 尚*

住友化学工業(株)基礎化学品研究所, 792 愛媛県新居浜市惣開町 5-1

*愛媛大学工学部応用化学科, 790 愛媛県松山市文京町 3

Structure of Spinnable Solution of Triethylaluminium and Ethylsilicate-40 and Calcination Process of Drawn Alumina Gel Fiber

Ken SHIMADA, Kazuhiro CHIKAISHI, Hiroshi UMEZAKI, Yasuyuki OKI and Takashi MAEKAWA*

Basic Chemicals Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd., 5-1, Sobiraki-cho, Niihama-shi, Ehime 792

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Ehime University, 3, Bunkyo-cho, Matsuyama-shi, Ehime 790

The structure of spinnable solution of triethylaluminium and ethylsilicate-40 and calcination process of drawn alumina gel fiber were investigated. In spinnable solution there were no Al-O-Si bonds between polyaluminumoxane, whose average polymerization degree was about 24, and ethylsilicate-40. The Al-O-Al and Al-O-Si bonds and five-coordinated aluminium atoms were formed during calcination process until γ -alumina was crystallized in the fiber around 960°C, due to elimination of alcohol and water. With the crystallization of γ -alumina, the amorphous silica was segregated, and located between alumina crystals.

[Received October 6, 1995; Accepted January 18, 1996]

Key-words : Fiber, Silica-alumina composite, Precursor method, ^{27}Al NMR, ^{29}Si NMR

1. 緒 言

セラミックス繊維は、FRC、FRP、FRM 等の補強材料、炉材をはじめとする各種耐熱・断熱材として注目されている。中でもシリカ-アルミナ繊維は高強度・高弾性率のうえ耐熱性にも優れていることより、多くの研究がなされている。シリカ-アルミナ繊維の合成法としては、ゾル-ゲル法^{1),2)}、前駆ポリマー法^{3)~5)}、スラリー法^{6),7)}、無機塩法^{8)~10)}等が知られており、それら繊維の化学構造は、製法の違い以外にも用いられる原料や合成条件などによって多様なものとなる^{11)~14)}。特に、シリカ成分の添加に関しては、焼成時の α -アルミナ化を抑えると同時に繊維の弾性率を低下させる効果があるとされている。このようなことから、特定の合成条件における生成物の化学構造を詳細に知ることは、材料設計を行ううえで重要なことである。今回検討した前駆ポリマー法は住友化学法として知られているもので次のような過程で合成される^{3)~5)}。

(1) 有機アルミニウムにはほぼ等量の水を加えてポリアルミノキサンを合成する。

(2) 得られたポリアルミノキサンの加水分解に対する安定化処理を施す。

(3) シリカ源となる化合物を加え粘稠な紡糸液とする。

(4) 通常の有機繊維の方法に従って乾式紡糸する。

(5) 前駆体繊維に水蒸気処理を行った後、1000°C以上の温度で焼成する。

今回、この方法で作製した前駆体繊維中のアルミニウムとケイ素の分布状態を知るために、紡糸液のポリアルミノキサンの平均重合度を求め、安定化構造やポリアルミノキ

サンとシリカ源化合物との分子間の相互作用について、 ^{29}Si -核磁気共鳴(NMR)などにより検討した。一方、前駆体繊維の焼成過程における構造変化については加熱発生ガス質量分析(TC-MS)、示差熱分析(DTA)、粉末X線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、NMRにより解析した。更にシリカ相の存在形態については、X線光電子分光(XPS)による検討も行った。

2. 実 験

2.1 試料ならびに重合・焼成条件

有機アルミニウムにはトリエチルアルミニウム(TEA)(東ソーアクゾ製)を使用し、テトラヒドロフラン溶媒中でアルミニウムに対する水のモル比を1.1~1.2にしてポリアルミノキサンを合成した。加水分解に対する安定化処理のため、サリチル酸エチル(SE)をアルミニウム量に対して8~10 mol%になるように加え、更にイソプロピルアルコール(IPA)を過剰に添加した。シリカ源としてエチルシリケート-40(ES-40)(多摩化学工業製、平均重合度4~5)を焼成後のシリカ量が15 mass%になるように加えて紡糸液とした。口径50 μm のノズルを用いて、有機繊維と同様の方法で乾式紡糸^{3),4)}をした後、85°C、湿度92%で30 min 水蒸気処理を行った。これを電気炉で110°Cから1250°Cの間の所定の温度で焼成した。

2.2 装 置

紡糸液の構造の解析にはNMR(Varian製、UNITY-400)を用いた。 ^1H 、 ^{13}C 及び ^{29}Si の化学シフトの基準としてテトラメチルシラン、 ^{27}Al の基準として硝酸アルミニウム水溶液を用いた。 ^{29}Si NMRの高感度測定には重ベ

ンゼンを溶媒とした DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer) 法¹⁵⁾で行った。¹H 及び ¹³C の測定には、DEPT 法のほか COSY (correlation spectroscopy) 法¹⁵⁾や HMQC (heteronuclear multi-quantum coherence) 法¹⁵⁾を用い、スペクトルの帰属を行った。焼成体の ²⁹Si NMR 測定には 3-トリメチルシリル-1-プロパンスルホン酸ナトリウムを基準とした MAS (magic angle spinning) 法¹⁶⁾を用いた。マジック角回転数は 4 kHz、パルス間隔 60 s で行った。²⁷Al については硝酸アルミニウム水溶液を基準とし、回転数 8 kHz、パルス間隔 1 s で測定した。焼成過程で発生する有機成分の分析を TC-MS (Ruska 製, TC-MS) により行った。EGA (evaporated gas analysis) モードでは 30~600°C の温度範囲を 10°C/min で昇温した際に発生するガスを直接 MS で分析した。サーマルトラップ-GC-MS モードでは 30~600°C で発生するガスを -60°C でトラップし、GC-MS (Hewlett-Packard 社製, MSD5970) で分析した。DTA (Seiko 製, SSC/560GH) ならびに元素分析 (パーキンエルマー社製, CHNS/O アナライザー-2400型) も行った。焼成した繊維中の結晶相の同定には XRD (理学電機製, RINT-2100V) を用い、TEM (日本電子製, JEM-2000FX) による組織観察及び電子線回折も行った。XPS (アルバック・フェイ社製, ESCA5400) の X 線源は Mg K α でアルゴンイオンを用いてスパッター速度約 0.5 nm/min としてスパッタリングを行った。断面の分析は直径 5 mm の束状にして行った。ケイ素とアルミニウムの濃度は Si 2p と Al 2p のピーク面積から、相対感度係数を用いて算出した。また、元素によるスパッタリング速度と相対感度の補正は TEA と ES-40 から合成したアルミナ：シリカ=72：28 の組成のムライトを用いて行った。

2.3 平均重合度の測定

TEA と水との反応により $\text{Al}(\text{Et})_{3-p}(\text{OH})_p$ が生成し、更に脱エタンを伴う重合反応により鎖状のポリアルミノキサンが生成すると仮定して、(1)式により平均重合度 (n) を求めた。

$$A/B = (C \cdot n - D \cdot (n-1)) / n \quad (1)$$

ここで、 p をアルミニウムに対する水のモル比、 A をポリマーの重量、 B をポリマー中のアルミニウム原子数、 C を $\text{Al}(\text{Et})_{3-p}(\text{OH})_p$ の分子量、 D をエタンの分子量とした。実際にはポリアルミノキサンを IPA で安定化したものを分析したため、 C を $\text{Al}(\text{OiPr})_{3-p}(\text{OH})_p$ の分子量、 D を IPA の分子量とした。ポリマー中のアルミニウム原子数は、ポリマーを焼成しアルミナとし、この重量から求めた。

3. 結果と考察

3.1 ポリアルミノキサンの構造

(1)式により求めたポリアルミノキサンの平均重合度は約24であった。SE 及び IPA を添加して安定化処理を行う前後の ²⁷Al NMR スペクトルを図 1 に示す。安定化処理前にはアルミニウムは 4 配位 (~60 ppm) であったが、

Fig. 1. ²⁷Al NMR spectra of polyaluminoxane. (a) Before stabilization, (b) after stabilization.

処理後には 4 配位 (~65 ppm), 5 配位 (~40 ppm), 6 配位 (~5 ppm) に変化しており、紡糸液中ではポリアルミノキサン分子間の Al-O 配位結合が存在していると考えられる^{17),18)}。

図 2 (1) は紡糸液の ¹H 及び ¹³C NMR スペクトルである。安定化剤の SE 由来のシグナルに関して図 2 (2) の純試薬の SE のスペクトルと比較したところ、¹H NMR では OH 基のシグナルは検出されず、6.4~8 ppm の芳香族プロトンのシグナルにブロードニングが見られた。¹³C NMR では 110~140 ppm の芳香族炭素のシグナルのブロードニングとともに、酸素に結合した芳香族炭素のシグナルは約 5 ppm (162→167 ppm) の、SE のカルボニル炭素のシグナルは約 2 ppm (171→173 ppm) の低磁場シフトが見られた。更に、13 ppm の SE のエトキシ基のメチル炭素のシグナルも検出されたことより、SE はポリアルミノキサンと OH 基の部分で反応しエチルエステル基がアルミニウム原子に配位した構造をとっていると考えられる。また、アルミニウムに結合したエチル基が検出されず、かわってイソプロポキシ基が検出されており、これらの結果から SE と IPA によって安定化されたポリアルミ

Fig. 2(1). NMR spectra of spinnable solution. (a) ¹H NMR, (b) ¹³C NMR. *: solvent peak.

Fig. 2(2). NMR spectra of Ethyl Salicylate (SE) : (a) ^1H NMR, (b) ^{13}C NMR. Ar: aromatic proton or carbon, *: solvent peak.

ノキサン構造は(2)式のように考えられる.

3.2 紡糸液中のシリケートの構造

紡糸液と原料の ES-40 の ^{29}Si NMR スペクトルを図 3 に示す. 両スペクトルを比較すると規則的な化学シフトの変化が見られ, 明らかな構造変化が示唆された. しかし, これらのスペクトルは非常に複雑であるため, 単純化したモデル系としてテトラエトキシシラン (TEOS) とアルミニウムイソプロポキシド (AIPO) とをモル比 1:1 で混合した試料と, それを 50°C で 10 min 加熱した試料の ^{29}Si NMR スペクトルを図 4 に示す. 混合ならびに加熱によりスペクトルが約 1 ppm ずつ段階的に高磁場シフトし

Fig. 3. ^{29}Si NMR spectra : (a) spinnable solution, (b) ES-40.

Fig. 4. ^{29}Si NMR spectra : (a) TEOS, (b) mixture of TEOS and AIPO, (c) mixture heated at 50°C for 10 min.

ているのが見られた. TEOS と AIPO との反応により Al-O-Si 結合が生成した場合には一つの結合の生成につき 4~8 ppm の低磁場シフトが予想されること^{19),20)}, 一方, エステル交換反応により TEOS のエトキシ基が AIPO のイソプロポキシ基と交換した場合は交換反応一つにつき約 1 ppm 高磁場シフトが^{21),22)}予想されることから, ここでのスペクトルの変化はエステル交換反応によるものと考えられる. これにより, 紡糸液の ^{29}Si NMR スペクトルも ES-40 とポリアルミノキサンとのエステル交換反応によるものとして帰属できる. 以上のことから, 紡糸液は(2)式のポリアルミノキサンと ES-40 のそれぞれのアルコキシ基の一部がエステル交換した化合物からなっており, 両化合物の間に Si-O-Al 結合は存在しないと考えられる.

3.3 焼成による有機成分の分解過程

図 5 に TC-MS の EGA モードの結果を示す. 600°C までの昇温で $60\sim 120^\circ\text{C}$, $120\sim 300^\circ\text{C}$, $380\sim 600^\circ\text{C}$ のおおよそ 3 段階のガス発生が見られ, 主に質量数が 18, 42, 44, 45, 94 のイオンが検出された. また, サーマルトラップ GC-MS モードでは, 主に水, IPA, フェノールなどが検

Fig. 5. TC-MS (EGA) curves : (a) total ion. Mass number : (b) 18, (c) 42, (d) 44, (e) 45, (f) 94.

Table 1. Gas Composition of Precursor Fiber by TC-MS Experiment

Temp.	Mass number	Component	DTA peak
60 ~120°C	18 44 45	H ₂ O CO ₂ (CH ₃) ₂ CHOH	End.
120 ~300°C	18 42 45	H ₂ O CH ₂ =CHCH ₃ (CH ₃) ₂ CHOH	Exo.
380 ~600°C	44 94	CO ₂ C ₆ H ₅ OH	Exo.

出された。これらの結果をもとに発生ガスイオンの帰属を行い、DTAの結果とともに表1に示した。なお、サーマルトラップ-GC-MSモードでプロピレンと二酸化炭素が検出されていないのは、-60°Cではトラップされないためである。表1の60~120°Cの発生ガスは吸着成分の蒸発によるもので、DTAの吸熱ピークに対応する。一方、120~300°Cの反応はIPAの脱離を伴うイソプロポキシ基の分解反応と考えられる。プロピレンは発生したIPAが繊維表面で分解してできたものと判断した。380~600°Cの反応は発生する成分が主に二酸化炭素とフェノールであることより、SEの分解に由来すると判断した。また、サーマルトラップ-GC-MSでエチルアルコールが検出されており、エトキシ基に関しても同様に分解すると考えられる。一方、各温度で焼成した繊維の炭素量は110°C、400°C、700°Cでそれぞれ、11.5%、2.4%ならびに0.1%以下となり、有機成分は700°Cまでに分解することが確認された。

3.4 アルミナ相の存在形態の変化

図6に種々の温度で焼成した繊維のXRDパターンを示す。900°Cまでは非晶質のハローパターンのみが観測された。1100°Cでの焼成で γ -アルミナのピークが観測された。これはDTAにおける960°Cの発熱ピーク、すなわち結晶

Fig. 6. XRD patterns of fibers calcined at various temperatures: (a) 110°C, (b) 400°C, (c) 700°C, (d) 900°C, (e) 1100°C, (f) 1250°C. ● δ -Al₂O₃ peak.

化に対応する。一方、1250°C焼成繊維では δ -アルミナ化の進行が認められた。図7にTEM写真及び図8に電子回折像を示す。900°C以下の焼成繊維では結晶相は見られないが、1100°Cのものでは電子回折像に対応する約5~10 nmの微結晶が観察された。1250°Cでの焼成繊維では、粒

Fig. 7. TEM of fibers calcined at various temperatures: (a) 110°C, (b) 400°C, (c) 700°C, (d) 900°C, (e) 1100°C, (f) 1250°C.

Fig. 8. Electron diffraction patterns of fibers calcined at various temperatures: (a) 110°C, (b) 400°C, (c) 700°C, (d) 900°C, (e) 1100°C, (f) 1250°C.

Fig. 9. ^{27}Al NMR spectra of fibers calcined at various temperatures: (a) 110°C, (b) 400°C, (c) 700°C, (d) 900°C, (e) 1100°C, (f) 1250°C.

径が10~20 nmに増加した。図9に ^{27}Al NMR スペクトルを示す。それぞれの焼成温度の繊維において4配位 (~60 ppm), 5配位 (~30 ppm), 6配位 (~0 ppm) のアルミニウムによるシグナルが観測された^{23),24)}。5配位アルミニウムは主に(3)式のアルコール脱離 (アルコキシ基の分解反応) や水の脱離反応によるものと考えられる。1100°Cでは γ -アルミナ生成のため5配位のアルミニウムは消失した。

3.5 シリカ相の存在形態

図10に各焼成温度での繊維の ^{29}Si NMR スペクトルを示す^{19),20)}。いずれのスペクトルも固体特有の幅広いシグナルであるが、900°Cまでは焼成温度の増加とともに低磁場側へシフトし、1100°C、1250°Cでは逆に高磁場側へシフトしている。低磁場へのシフトは焼成によりQ4 (3·Al) やQ4 (4·Al) が(4)式のように形成されるためと考えられる。ここでQ4 (n·Al) は、シリカのQ4構造における第二配位圏のアルミニウムの原子数を示す。

一方、1100°Cの焼成では主成分は非晶質シリカを示すQ4 (0·Al) となり、シリカ相とアルミナ相の分離が起こったと考えられる。1250°Cで焼成した繊維ではQ4 (0·Al) のシグナルの高磁場シフトと、緩和時間の増加によるシグナル強度の減少が見られ、シリカ相の焼き締まりによる影響と考えられた。

XPSによる繊維表面又は破断面のケイ素とアルミニウムの原子の組成比及びスパッタリングした際の組成比 Si/(Si+Al) を表2に示す。なお、1250°Cで焼成した繊維の表面と破断面で分析値には有意差は認められなかった。

Fig. 10. ^{29}Si NMR spectra of fibers calcined at various temperatures: (a) 110°C, (b) 400°C, (c) 700°C, (d) 900°C, (e) 1100°C, (f) 1250°C.

Table 2. Si Fraction Si/(Al+Si) of Calcined Fibers by XPS Sputtering Experiment. *: by Fractured Section Analysis

Temp.	Depth		
	Surface	0.5 nm	1 nm
700°C	0.13	0.14	0.14
900°C	0.14	0.13	0.15
1100°C	0.24	0.22	0.21
1250°C	0.27	0.24	0.22
1250°C*	0.24	0.22	0.22

1100°Cと1250°Cでの焼成繊維の組成比の値は原料組成の0.15よりも大きく、更にスパッタリングにより表面から内部にかけてわずかではあるがケイ素が減少する傾向を示した。一方、700°C及び900°Cで焼成した繊維では原料組成と一致しており、スパッタリングによってもほとんど変わっていない。この結果は高温で焼成した繊維では、アルミナの結晶化によりシリカ相がアルミナ結晶の表面や粒界に偏析するため、繊維表面やアルミナ結晶の粒界を中心に起こる破断面でケイ素の濃度が高くなっていることを示している。このことと、先のNMR観測においてシリカ相の主成分がQ4 (0·Al) で、それが界面に存在する場合に考えられるQ4 (2·Al) 及びQ4 (3·Al) 構造のシグナルが少ないことから、シリカ相はアルミナ結晶の粒界に薄く均一に存在するのではなく、結晶の粒子の間に局所的に存在すると考えられる。

4. 結 論

トリエチルアルミニウムとエチルシリケートを原料として合成されたシリカ含有アルミナ繊維の生成過程の検討から、次のことが確認された。

(1) 紡糸液のポリアルミノキサン平均重合度は約24であった。ポリアルミノキサンとES-40の間にはAl-O-Si結合は存在しなかった。ただし、両者の間でエステル交換反応が起こっていた。

(2) 焼成過程では、アルコキシ基の分解は120~300°C

で起こり, SE による安定化構造の分解は380~600°Cで起こり, すべての有機成分は700°Cまでに分解した.

(3) アルコールの脱離 (アルコキシ基の分解反応) や水の脱離により Al-O-Al 結合や Al-O-Si 結合や 5 配位のアルミニウムが形成された. この反応は960°Cの γ -アルミナの結晶化まで続いた.

(4) γ -アルミナの析出とともに非晶質シリカ相が分離し, アルミナ-シリカの二相構造が形成された. 1250°Cまでの焼成によりアルミナ相の $\gamma \rightarrow \delta$ 化と微結晶の粒成長が起こり, 非晶質シリカの焼き締まりが進行した. シリカ相はアルミナ結晶の粒子の間に局所的に存在すると考えられた.

文 献

- 1) Minn. Mining Man. Co., 公開特許公報, 昭和50-39311.
- 2) Minn. Mining Man. Co., 公開特許公報, 昭和52-137030.
- 3) 住友化学工業, 特許公報, 昭和51-12736.
- 4) 住友化学工業, 特許公報, 昭和51-13768.
- 5) 安部康明, 藤村和稔, 堀切尚三, 日本複合材料学会誌, 6, 89-97 (1980).
- 6) Du Pont, 特許公報, 昭和56-36155.
- 7) Du Pont, 特許公報, 昭和57-27210.
- 8) ICI, 特許公報, 昭和55-36726.
- 9) ICI, 公開特許公報, 昭和49-98815.
- 10) ICI, 特許公報, 昭和57-44626.
- 11) J. A. Pask, X. W. Zhang, A. P. Tomsia and B. E. Yoldas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 704-07 (1987).
- 12) B. E. Yoldas and D. P. Partlow, *J. Mater. Sci.*, 23, 1895-900 (1988).
- 13) 西尾俊幸, 藤木良規, セラミックス論文誌, 99, 654-59 (1991).
- 14) B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, 27, 6667-72 (1992).
- 15) 日本化学会編, “実験化学講座 5”, 丸善 (1991).
- 16) 林 繁信, 中田真一編, “材料の固体 NMR”, 講談社サイエンティフィク (1993).
- 17) O. Kriz, B. Casensky, A. Lycka, J. Fusek and S. Hermanek, *J. Magn. Reson.*, 60, 375-81 (1984).
- 18) R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl and A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.*, 333, 181-85 (1987).
- 19) E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt and A.-R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4889-93 (1980).
- 20) S. Prabakar, K. J. Rao and C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.*, 6, 592-601 (1991).
- 21) G. Orcel and L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 79, 177- 94 (1986).
- 22) E. Liepins, I. Zicmane and E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, 306, 167-82 (1986).
- 23) F. Hatayama and T. Maekawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 163-66 (1992).
- 24) G. Engelhardt and D. Michel, “High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites”, John Wiley & Sons (1987).