

## 様式 C-19

### 科学研究費補助金研究成果報告書

平成 23年 6月 9日現在

機関番号：24403  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20560627  
 研究課題名（和文） ポリメチルシルセスキオキサンからの新規不融化法を介したセラミックス繊維の合成  
 研究課題名（英文） Synthesis of Ceramic Fibers from Polymethylsilsesquioxane by Novel Curing Method  
 研究代表者  
     成澤 雅紀 (NARISAWA MASAKI)  
 大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：00244658

#### 研究成果の概要（和文）：

広く市販される低炭素シリコーン樹脂の一種であるポリメチルシルセスキオキサンからの SiOC セラミックス繊維合成過程について開発研究を行った。熔融紡糸性に関してポリマーの熱硬化の観点から解析を行った。また焼成時に繊維形状を保つ不融化に関しては、SiCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>4</sub> などの金属塩化物との気相反応や電子線照射が有効であることを見出した。合成された SiOC 繊維は耐酸化皮膜を形成することにより、1000-1200℃領域で実用可能な耐酸化性を呈する。確立された合成過程をもとに、焼成雰囲気の水素含有下で制御、改良することにより、繊維内部からの脱炭を促進し、淡色かつ発光性を有する新規セラミックス繊維の合成にも成功している。

#### 研究成果の概要（英文）：

Synthesis process of SiOC fibers from polymethylsilsesquioxane, which is a kind of widely commercialized silicone resins, was studied and developed. Melt spinnability of the starting polymer was investigated from the viewpoint of its thermosetting nature. For the curing process necessary for maintaining the fiber shape during the pyrolysis, metal chloride vapor reactions, such as SiCl<sub>4</sub> or TiCl<sub>4</sub>, or electron irradiation cross-links were effective. Synthesized fibers showed substantial oxidation resistance in the temperature range of 1000-1200 C with forming a protective layer on the fiber surface. On the basis of this established procedure, control of pyrolysis environment by using hydrogen, decarbonization reaction from the fiber cores can be promoted. Thus the light colored fiber showing photoluminescence was successively obtained.

#### 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：前駆体法、セラミックス繊維、シリコンオキシカーバイド、シリコーン樹脂、金属塩化物、脱炭焼成

## 1. 研究開始当初の背景

該当研究の研究者はこれまでポリカルボシラン、あるいはポリメチルシランをベースに用いた、セラミックス基複合材料の強化繊維用前駆体やマトリックス前駆体の開発に取り組んできた。ポリカルボシランは熔融紡糸が可能であり、セラミックス収率が高く、また繊維形状を保つ方法としても、多様な不融化法が開発されてきた。その成果は Hi-Nicalon (日本カーボン)、Tyranno SA (宇部興産) などの形で結実し、広く世界中で使用されるに至っている。またポリカルボシランを異種の前駆体とブレンドすることにより、紡糸性の改善、収率の向上、高温熱安定性の向上、などを図ることもできる。しかしながら、ポリカルボシランはもともと合成に多段階を必要とする特殊なポリマーであり、紡糸温度が高く、紡糸された繊維自体も極めて脆弱であるなど、一般のポリマーと比して、取り扱いが難しい性質を多々有している。

一方、主鎖構造が Si-O-Si 骨格から成るシロキサン系ポリマーは工業材料として半世紀以上の歴史をすでに有しており、生産供給システムも完備されているが (図 1)、鎖状構造においては昇温時の主鎖断裂が著しく、セラミックスの前駆体としては、不向きとされてきた。しかし近年、ネットワーク構造に起因する高いセラミックス収率を維持しつつ、有機溶媒に可溶かつ熔融成形が可能なシルセスキオキサン系のポリマーがいくつか市販されている。これらのポリマーは粉体のバインダー、多孔体原料、コーティング材などとして、利用、研究が進められてきた。

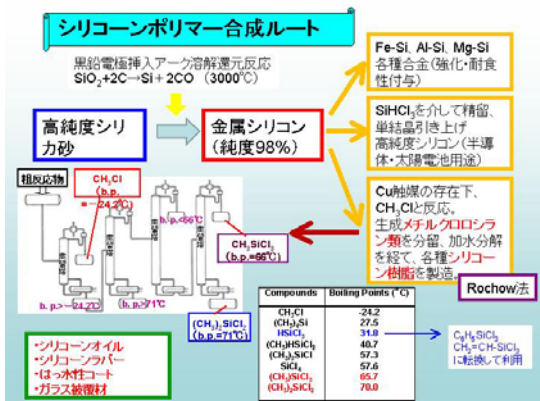


図1. シリコンポリマー合成・用途例図

## 2. 研究の目的

本研究の目的は工業材料として広く展開されているシロキサン系ポリマーにおいて、その低コスト性を最大限に生かすような形で、耐熱構造材用途の SiOC セラミックスを簡便に合成、かつ信頼性の高い状態で使用す

るルートを確認することにある。その主眼となるプロセスとして、シリコン樹脂の熔融紡糸と気相塩化物不融化に焦点を当て、SiOC 繊維の合成、耐酸化性評価、さらに機能化に至る道筋について研究を行った。繊維化の視点から見た場合、極めてセラミックス収率の高いポリシルセスキオキサン (PSQ) 系のシリコン樹脂の紡糸、不融化、焼成を経て、SiOC 繊維とする方法、それ自体については、NASA ルイス研究所の F. I Hurwitz らが 1980 年代に紫外線照射架橋による成功例を報告している。しかしながら、紫外線照射が有効である点から見て、このプロセスは側鎖にフェニル基を有する PPSQ (ポリフェニルシルセスキオキサン) に近いポリマーである可能性が高く、得られる SiOC セラミックスは、炭素量が高くなる傾向が強いと考えられる。またシルセスキオキサンのみならず、鎖状シリコンに関して、ポリカルボシランとのブレンドを介した SiC 繊維の改質、機能化に関する助剤としての、用途探索を行う。ブレンドを介して、鎖状構造の弱点である環化反応を抑制することを狙いとしている。

## 3. 研究の方法

モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ社より市販されている PMSQ (商品名: YR3370) について、150-200°C の温度領域、0-5 時間の保持時間範囲で熔融紡糸を行う。紡糸条件と紡糸された繊維の平均直径やそのばらつきについて調査し、PMSQ の熱硬化性が紡糸性に与える影響について見積もる。

繊維直径のばらつきが最も小さく、かつ出来るだけ細径となる条件のものを選定し、窒素ガスでパージされた環境下、残存シラノール基への架橋剤である SiCl<sub>4</sub> と共存させた条件で、SiCl<sub>4</sub> から繊維側に一定の流速で窒素を流しつつ、繊維ゾーンを室温から 100°C の範囲内の制御された環境に保持し、繊維表面内部への架橋剤の取り込み、全体の不融化を行う。この際、固定治具を工夫することにより、ある程度繊維に応力をかけた状態での不融化も試みる。日本原子力研究機構との共同研究を介して、電子線照射による繊維不融化過程についての調査も平行して行う。

不融化後の質量変化、IR スペクトル変化を確認し、1000°C 不活性雰囲気中で焼成し、元素分析、XRD パターンの測定、繊維強度評価などを行う。特に採用された不融化条件が繊維強度に与える影響を検討する。

繊維耐熱性の評価として、焼成繊維を 1200-1300°C の温度範囲で空気流通下に保持し、XRD パターンの変化、繊維の断面観察、EDX 分析などにより、劣化の進行度合いを評価した。対照資料としては高純度シリカ繊維を用意し、特にシリカの結晶化の進行、酸化

皮膜形成、肥厚化の観点から評価した。

また  $TiCl_4$  を架橋剤に用い、空気流通下での焼成を組み合わせ、 $SiO_2-TiO_2$  光触媒繊維の合成も行った。

最終年度においては、細径繊維への水素脱炭焼成も行い、元素分析、発光性評価を行う。

#### 4. 研究成果

細径繊維において、 $50^\circ C$  の  $SiCl_4$  気相による不融化、さらに  $1000^\circ C$ 、アルゴン焼成において、化学組成  $SiO_{1.59}C_{0.65}$ 、平均直径  $13.4 \mu m$  の繊維を得ることが出来た。オージェ分析によれば、表平均直径面は若干 Si や O の比率が高いが、表面から数百 nm より深部では、概ね均質な組成を有することが確かめられた。引っ張り強度としては、現在、最適化された合成条件で  $0.9 GPa$  という値が得られている。 $1200-1300^\circ C$  の温度範囲で、流通空気に対して繊維をさらす高温酸化試験を行ったところ、見かけ上の繊維の融着はほとんど見られず、クリストバライトの生成は極めて限定されていた。高純度シリカ繊維と比して、それをはるかに凌駕する耐熱性を有することが示された。ただし、 $24h$  に曝露時間を長くしたところ、クリストバライトの結晶化、表面皮膜の顕在化が断面観察より示された(図2)。しかし繊維中心部のコア部分は、この時点でもまだ残っており、全体の炭素量も  $40\%$  減に留まる。市販 SiC 繊維と比して、耐酸化性は若干劣っていることが示されたが、コスト、形状付与の簡便性から見て、極めて将来性に優れるプロセスであることが示された。

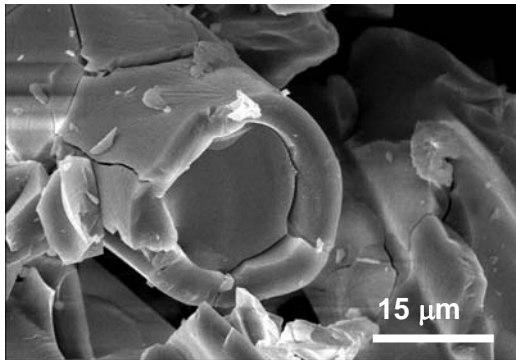


図2. SiOC 繊維、 $1240^\circ C$ 、 $24$  時間酸化後の表面保護皮膜

一方、炭素活量の高いカーボンブラック埋め込み環境での耐熱性は空気流通下の場合と比して低下し、 $1300^\circ C$ 、 $3h$  保持の段階で繊維直径の低下、シリンダー形状への割れ、繊維表面からの SiC ウィスカーの成長などが見られた。ただし、繊維形状による高比表面積を考慮に入れ、苛酷環境下でもある程度の寿命を期待できることから、いわば「使い捨て」

的な用途に限定して、断熱材、コート材用途への展開を期待することが出来る【雑誌論文 2, 4, 6, 9, 12、特許 1 など】。

一方、焼成雰囲気アルゴンから水素へと変更することにより、焼成繊維中の余剰炭素を引き抜く反応に関する検討を最終年度に行い、完全な黒色ではなく、 $1000^\circ C$  以下の低温焼成では白色、 $1000^\circ C$  以上の領域でも淡茶色の繊維を得ることができた。それぞれ波長  $352nm$  のブラックライト照射下で、十分な白色蛍光を呈することを確認した【特許 2】。

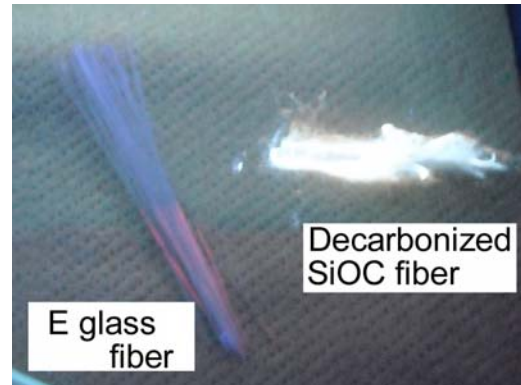


図3. SiOC 脱炭繊維、ブラックライト ( $352nm$ ) 照射時の PL 特性 (E ガラス繊維との比較図)

また  $SiCl_4$  ではなく  $TiCl_4$  を用いて不融化を行ったケースでは、不融化時に大量の Ti が繊維に担持されるが、シラノール基の反応よりも  $TiCl_4$  の形でのネットワークへの溶媒和が進むケースであり、あまり大量の Ti が含まれると、空気雰囲気での熱処理時に繊維の破壊が生じ、Ti 担持量の低下が進むことが示された。焼成繊維は  $SiO_2-TiO_2$  組成であり、光触媒機能を有するが、 $TiO_2$  は  $TiCl_4$  の主として酸化分解に起因することから、ルチル型になりやすい【雑誌論文 1, 9, 12 など】。

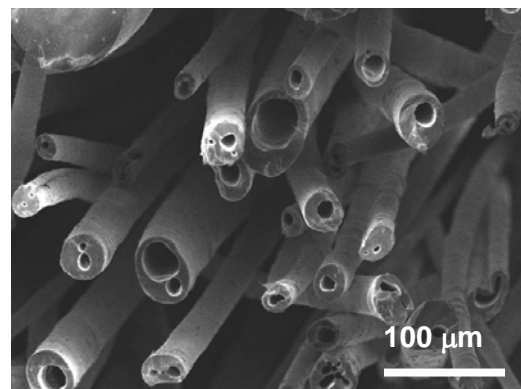


図4. ポリマーブレンド法により得られた SiC 系中空繊維束

またシリコーンオイル (ポリメチルヒドロ

シロキサン) をポリカルボシランに相溶させ。紡糸したケースにおいて、圧力低下時のバブル発生と引き延ばし、その後の架橋反応の制御により、連続孔を有する中空セラミックス繊維を繊維束の形で合成することに成功している (図4)。【雑誌論文 5, 7, 11 など】

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

1) M. Narisawa, Y. Satoh, T. Kamegawa and H. Yamashita, "Synthesis of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  Fibers with Photocatalytic Activity by  $\text{TiCl}_4$  Vapor Curing on Melt - Spun Silicone Fiber", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 119, 544-547 (2011). 査読有

2) M. Narisawa, R. Sumimoto and K. Kita, "Evaluation of Oxidation Resistance of Thin Continuous Silicon Oxycarbide Fiber Derived from Silicone Resin with Low Carbon Content", Journal of Materials Science, Vol. 45, 5642-5648 (2010). 査読有

3) J.H. Eom, Y.W. Kim and M. Narisawa, "Processing of Porous Silicon Carbide with Toughened Strut Microstructure", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 118, 380-383 (2010). 査読有

4) M. Narisawa, "Silicone Resin Applications for Ceramic Precursors and Composites", Materials, 3, 3518-3536 (2010). 査読無

5) K. Kita, M. Narisawa, A. Nakahira, H. Mabuchi, M. Sugimoto and M. Yoshikawa, "Synthesis and Properties of Ceramic Fibers from Polycarbosilane/polymethylphenylsilane Polymer Blends", Journal of Materials Science, 45, 3397-3404 (2010). 査読有

6) M. Narisawa, R. Sumimoto, K. Kita, H. Mabuchi, Y. W. Kim, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, "Synthesis of SiOC Base fibers from Silicone Resin with Low Carbon Content and Control of Surface Functionality by metal Chloride treatment in Vapor", Materials Science Forum, 658, 400-403 (2010). 査読無

7) K. Kita, M. Narisawa, A. Nakahira, H. Mabuchi, M. Sugimoto and M. Yoshikawa,

"High-temperature pyrolysis of ceramic fibers derived from polycarbosilane-polymethylhydrosiloxane polymer blends with porous structures", Journal of Materials Science, 45, 139-145 (2010). 査読有

8) M. Narisawa, R. Sumimoto, K. Kita, Y. Satoh and M. Yoshikawa, "Evaluation of heat Stability of Si-O-C Fibers Derived from Polymethylsilsesquioxane", Ceramic Transactions, 213, 39-44 (2010). 査読有

9) M. Narisawa, R. Sumimoto, K. Kita, H. Mabuchi, Y.-W. Kim, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, "Investigation of Curing Process on Melt Spun Polymethyl - silsesquioxane Fiber as Precursor for Silicon Oxycarbide Fibers", Advanced Materials Research, Vol. 66, 1-4 (2009). 査読有

10) K. Kita, M. Narisawa, H. Mabuchi, M. Itoh, M. Sugimoto and M. Yoshikawa, "Synthesis of SiC Based Fibers with Continuous Pore Structure by Meltspinning and Controlled Curing Method", Advanced Materials Research, Vol. 66, 5-8 (2009). 査読有

11) K. Kita, M. Narisawa, H. Mabuchi, M. Itoh, M. Yoshikawa and M. Itoh, "Formation of Continuous Pore Structures in Si-C-O Fibers by Adjusting the Melt Spinning Condition of a Polycarbosilane-Polysiloxane Polymer Blend", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 92, 1192-1197 (2009). 査読有

12) M. Narisawa, R. Sumimoto, K. Kita, H. Kado, H. Mabuchi, Y. W. Kim, "Melt Spinning and Metal Chloride Vapor Curing Process on Polymethylsilsesquioxane as Si-O-C Fiber Precursor", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 114, 2600-2607 (2009). 査読有

[学会発表] (計 22 件)

1) M. Narisawa and Y. Abe, "Microstructure of SiC-Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites derived from Silicone Resin - Metal Aluminum Filler Compounds by Low temperature reduction Process", #rd International Congress on Ceramics, Nov. 14-16, 2011 (Osaka, Japan)

2) 成澤雅紀, 阿部雄介, 門寛之「アルミニ

ウム粒子分散シリコーン樹脂複合体における低温セラミックス化反応」、粉体粉末冶金協会平成22年度春季大会、2010年5月25-27日（早稲田大学、東京）

3) 成澤雅紀、住本竜一、北憲一郎「Si-O-C 繊維表面における高温耐酸化皮膜形成過程」、日本金属学会第147回秋期大会、2010年9月25-27日（北海道大学、札幌）

4) 佐藤弥生、成澤雅紀「シリコーン樹脂を前駆体としたSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>繊維の合成」、日本金属学会第147回秋期大会、2010年9月25-27日（北海道大学、札幌）

5) 成澤雅紀、佐藤弥生「TiCl<sub>4</sub>気相不融化を介して合成されたSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>複合繊維の表面構造観察」粉体粉末冶金協会平成22年度秋季大会、2010年11月9-11日（京都大学、京都）

6) 成澤雅紀、阿部雄介、石原亘「アルミ還元型アクティブファイバー法におけるシリコーン樹脂の低温セラミックス化反応と微細構造変化」第29回無機高分子研究討論会、2010年12月11-12日（東京理科大学、東京）

7) 佐藤弥生、成澤雅紀「TiCl<sub>4</sub>気相不融化によるSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>繊維中のTi含有量制御」平成22年度第2回鉄鋼プロセス研究会、第3回材料科学研究会合同研究会、2010年12月17日（京都大学、京都）

8) 成澤雅紀、佐藤弥生「TiCl<sub>4</sub>不融化を介して合成されたSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>繊維のTi担持量の制御」日本セラミックス協会2010年年会、2011年3月16-18日（静岡大学、静岡）

9) M. Narisawa, Y. Satoh, R. Sumimoto, T. Kamegawa, H. Yamashita, "Synthesis of SiOC Based Fibers from Silicone resin with Low Carbon Content and Control of Surface Functionality by metal Chloride Treatment in Vapor", The 11<sup>th</sup> International Symposium on Eco-materials Processing and Design, 9-12<sup>th</sup>, Jan., 2010 (Osaka, Japan)

10) M. Narisawa, R. Sumimoto, K. Kita, Y. Satoh, H. Kado and H. Mabuchi, "Evaluation of Heat Stability of Si-O-C Fibers Derived from Polymethylsilsesquioxane", 8<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 31st, May - 5<sup>th</sup>, 2009, (Vancouver, Canada)

11) K. Kita, M. Narisawa, A. Nakahira, H.

Mabuchi, M. Sugimoto and M. Yoshikawa, "Investigation of Nano Porous SiC Based Fibers Synthesized by Precursor method", 8<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 31st, May - 5<sup>th</sup>, 2009, (Vancouver, Canada)

12) Y. Satoh, M. Narisawa, R. Sumimoto, H. Mabuchi, T. Kamegawa, and H. Yamashita, "Synthesis and Investigation of SiOC-TiO<sub>2</sub> Fiber derived from Polymethylsilsesquioxane with Photocatalytic Activity", 3<sup>rd</sup> International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics" 3<sup>rd</sup> International Conference on Science and technology for Advanced Ceramics, 16-18<sup>th</sup>, June, 2009 (Yokohama, Japan)

13) 住本竜一、北憲一郎、成澤雅紀、間渕博「ポリメチルシルセスキオキサン(PMSQ)からのSi-O-Cセラミックス繊維合成における耐熱性評価」日本金属学会第145回秋期大会、2009年9月15-17日（京都大学、京都）

14) 住本竜一、北憲一郎、成澤雅紀、間渕博「前駆体法によって合成されたSi-O-C繊維の耐熱性評価」日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム、2009年9月16-18日（愛媛大学、愛媛）

15) 成澤雅紀、住本竜一、佐藤弥生「シリコーン樹脂前駆体から合成されたSi-O-C繊維の高温劣化と構造観察」第28回無機高分子研究討論会、2009年11月5-6日（東京理科大学、東京）

16) 佐藤弥生、成澤雅紀、住本竜一、北憲一郎、間渕博、亀川孝、山下弘巳「シリコーン樹脂の熔融紡糸を介したSiOC-TiO<sub>2</sub>光触媒繊維の合成と評価」第28回無機高分子研究討論会、2009年11月5-6日（東京理科大学、東京）

17) 成澤雅紀、門寛之、間渕博「Al基ファイバーによって促進されたシリコーン樹脂前駆体のセラミックス化過程」日本セラミックス協会2009年年会、2009年3月16-18日（東京理科大学、野田）

18) 成澤雅紀、住本竜一、佐藤弥生、北憲一郎、間渕博「金属塩化物不融化を利用したSi-O-C繊維およびSi-O-C-X繊維の合成」日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、2008年9月24-26日（北九州）

19) 住本竜一、北憲一郎、成澤雅紀、間渕博、

杉本雅樹、吉川正人「ポリメチルシルセスキオキサン (PMSQ) からの Si-O-C セラミックス繊維合成における各種不融化条件の影響」第 57 回高分子討論会、2008 年 9 月 24-26 日 (大阪市立大学、大阪)

20) 北憲一郎、成澤雅紀、間淵博、杉本雅樹、吉川正人「溶融紡糸プロセスの制御と電子線照射不融化による炭化ケイ素マイクロチューブ構造の生成」第 57 回高分子討論会、2008 年 9 月 24-26 日 (大阪市立大学、大阪)

21) M. Narisawa, R. Sumimoto, K. Kita, H. Mabuchi, Y.-W. Kim, M. Sugimoto and M. Yoshikawa, "Investigation of Curing Process on Melt Spun Polymethylsilsesquioxane Fiber as Precursor for Silicon Oxycarbide Fibers", The 1 st International Symposium on Advanced Synthesis and processing technology for Materials, 14-17<sup>th</sup>, Nov., 2008 (Wuhan, China)

22) K. Kita, M. Narisawa, H. Mabuchi, M. Itoh, M. Sugimoto and M. Yoshikawa, "Synthesis of SiC Based Fibers with Continuous Pore Structure by Melt Spinning and Controlled Curing Method", The 1 st International Symposium on Advanced Synthesis and processing technology for Materials, 14-17<sup>th</sup>, Nov., 2008 (Wuhan, China)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：蛍光体およびその製造方法

発明者：成澤雅紀

権利者：大阪府立大学

種類：

番号：特願 2011-72824

出願年月日：2011 年 3 月 29 日

国内外の別：国内

名称：セラミックス繊維の製造方法およびその方法により得られるセラミックス繊維

発明者：成澤雅紀

権利者：大阪府立大学

種類：

番号：特願 2010-030242

出願年月日：2010 年 3 月 15 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

成澤 雅紀 (NARISAWA MASAKI)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00244658

(2) 研究分担者

特になし

(3) 連携研究者

間淵 博 (MABUCHI HIROSHI)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：70109883