

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4478770号
(P4478770)

(45) 発行日 平成22年6月9日(2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月26日(2010.3.26)

(51) Int.Cl. F 1
D O 1 F 9/10 (2006.01) D O 1 F 9/10 Z

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2004-331648 (P2004-331648)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成16年11月16日(2004.11.16)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2006-144134 (P2006-144134A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成18年6月8日(2006.6.8)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成19年5月21日(2007.5.21)		弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100092015
			弁理士 桜井 周矩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ素系ポリマーブレンドによる薄壁マイクロセラミックチューブの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリカルボシランとポリビニルシランからなるケイ素系ポリマーブレンド繊維を、酸素を含む雰囲気下で電離放射線により表面のみ酸化架橋し、有機溶媒により繊維中心部の未架橋部分を抽出除去して中空繊維とし、これを不活性ガス中で焼成して、壁厚が5ミクロン以下のマイクロ炭化ケイ素セラミックチューブを製造する方法。

【請求項2】

ポリビニルシランのブレンドにより、従来のセラミックチューブの製造工程上で必要であった、放射線照射後の熱処理を不要にする請求項1記載の方法。

【請求項3】

ポリカルボシランとポリビニルシランの配合比により、セラミックチューブの壁厚を制御する請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、外径が数ミクロン～数百ミクロン、壁厚が数ミクロンの炭化ケイ素(SiC)系マイクロセラミックチューブの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭化ケイ素(SiC)は、高耐熱、高強度、低反応性材料として、ケイ素系ポリマーか

ら合成されたSiC繊維がすでに実用化され、これを強化繊維として用いたSiC繊維強化SiC複合材料も盛んに研究されている。現在マイクロSiCチューブの製造方法としては、以下に示す方法がある。

【0003】

ケイ素系ポリマーであるポリカルボシランを溶融紡糸して直径数十ミクロンの繊維とし、これに空気中で放射線を照射して表面のみを酸化させる。そして、不活性ガス中で熱処理を行い、繊維表面を架橋させた後、室温で有機溶媒により繊維中心部の未架橋部分を抽出し、中空繊維とする。これを不活性ガス中、1000℃以上で焼成することにより、マイクロSiCチューブとする。放射線照射における線量率や酸素分圧を変化させることによりチューブの壁厚を制御することは可能であるが、現在室温における電子線照射により得られているチューブの壁厚は、最も薄いもので約10ミクロンである（特許文献1、非特許文献1及び2）。

10

【特許文献1】U. S. P. No. 6, 780, 370

【非特許文献1】Development of Silicon Carbide Micro Tube from Precursor Polymer by Radiation Oxidation, Masaki Sugimoto and others, Key Eng. Mater., 247, 133-136 (2003)

【非特許文献2】「電子線の照射効果で実現した炭化ケイ素セラミックスマイクロチューブ」、吉川正人、杉本雅樹、コンバーテック、377, p.56-60 (2004)

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記のように、現状では、室温照射で壁厚が10ミクロン以下のセラミックチューブを製造することが困難である。本発明は、ケイ素系ポリマーであるポリカルボシランとポリビニルシランのポリマーブレンドを出発原料とすることにより、壁厚が5ミリミクロン以下のセラミックチューブを簡便に製造すると共に、従来の製造工程を簡略化する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、ケイ素系ポリマーであるポリビニルシラン（PVS）の酸素との反応性が、従来の出発原料であるポリカルボシラン（PCS）と比較して高いことに着目した。PCSとPVSのポリマーブレンド繊維に空気中で放射線を照射した時に繊維表面の酸化層の厚さを薄くすることが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

30

【0006】

ケイ素系ポリマー繊維に空気中で放射線を照射すると、繊維中に均一に生成する活性ラジカルと酸素が反応する。放射線の線量率が高い場合、表面から繊維内部への酸素の拡散速度よりも繊維表面付近で活性ラジカルと酸素が反応する速度の方が大きくなるため、繊維の表面のみが酸化される。PVSがPCSと比べ、反応活性なSi-H結合を豊富に有するため、繊維表面での反応が従来のPCBのみの場合よりも促進される。その結果、酸化層の厚さが薄くなり、セラミックチューブの壁厚を5ミクロン以下にまで薄くすることが可能になる。また、従来のPCSのみの場合では、放射線照射後、熱処理を行うことによって架橋が進むが、本発明者等は、PVSをブレンドすることにより、放射線照射直後において架橋が進行することを見出し、放射線照射後の熱処理を行うことなくセラミックチューブを製造することに成功した。このことから、従来の製造工程を簡略化することが可能になる。

40

【0007】

さらに、PVSの酸素との高い反応性から、PCSとPVSの配合比を変化させることにより、繊維表面における酸化反応を制御し、酸化層の厚さを制御することが可能である。すなわち、PVSの割合を増加させることにより、更に壁厚の薄いセラミックチューブの製造が可能になる。なお、本発明においては、PCBにPVSを5重量%～30重量%未満、好

50

ましくは10～25重量%の範囲で配合する。30重量%以上では配合物がゲル状になり、繊維の形状に成形できなくなる。又、5重量%未満では本発明の目的とする薄壁のチューブを得ることができない。

【発明の効果】

【0008】

本発明の方法により、壁厚が5ミクロン以下のマイクロSiCチューブを製造すること、及び従来の製造プロセスを簡略化することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

図1に、本発明の放射線照射を用いたマイクロセラミックチューブの製造工程の一例を示す。ポリカルボシランとポリビニルシランを所定の配合比で凍結乾燥法によりブレンドしたものを溶融紡糸によって繊維とする。この繊維を、空气中、室温で電子線を照射して酸化する。この際、電子線のエネルギーにより繊維温度が上昇すると、ケイ素系ポリマーブレンドの熱酸化も同時に進行してしまい、酸素の濃度および断面方向の分布の制御が困難になる。従って表面層のみを制御して酸化するためには、照射中における繊維の温度を、50℃以下に保持することが望ましい。

【0010】

次に、この酸化された繊維を、ケイ素系ポリマーが可溶なTHF、キシレン、ベンゼンなどの有機溶媒中で保持することにより、繊維中心部の未架橋部分を抽出する。そして、得られた中空繊維を不活性ガス中、1000℃以上で焼成することでセラミックスに転換し、セラミックチューブとする。以下、実施例を挙げて本発明を具体的に示す。

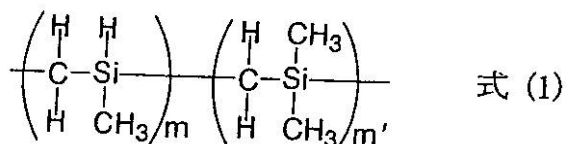
【実施例】

【0011】

ケイ素系ポリマーであるポリカルボシラン(PCS)80wt.%と、ポリビニルシラン(PVS)20wt.%を凍結乾燥法によりブレンドし、これを溶融紡糸装置により繊維直径約30ミクロンの繊維とした。PCSの分子量は約2000、融点は238℃であり、その分子構造は下記の式(1)で示され、 $m:m'$ は、ほぼ1:1である。PVSの分子量は約960、室温で液体であり、その分子構造は式下記の(2)で示され、 $n:n'$ は、ほぼ1:1である。

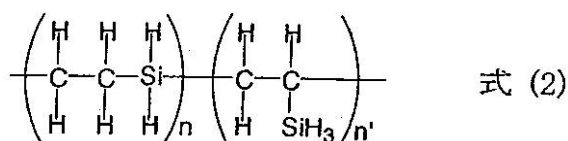
【0012】

【化1】



【0013】

【化2】



【0014】

この繊維を銅水冷板上に設置し、乾燥空气中、室温において2MeVの電子線を0.395kGy/secの線量率で1MGyまで照射した。照射後、室温においてテトラヒドロフラン(THF)により繊維中心部の未架橋部分を抽出し、中空繊維とした。そして、得られた中空繊維をアルゴン雰囲気中、1000℃で焼成することでセラミックチューブ

10

20

30

40

50

とした。こうして得られたマイクロSiCチューブは外径が約12ミクロン、壁厚が約3ミクロンであり、この走査電子顕微鏡写真を図2に示す。

【産業上の利用可能性】

【0015】

ケイ素系高分子から得られたSiCはアモルファス構造を呈し、水素ガスを選択的に透過する機能を有している。本発明のSiCマイクロチューブをガス分離フィルターとして応用した場合、その大きな表面積から高効率化が可能であり、熱化学水素製造法などを初めとした、耐熱・耐食性のガス分離フィルターが必要な工程へ応用できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

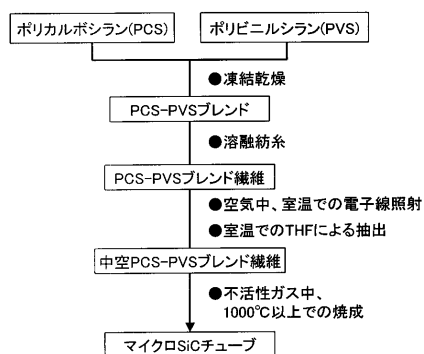
【図1】本発明のセラミックチューブの製造工程の一例を示す模式図である。

【図2】本発明のセラミックチューブの走査電子顕微鏡写真である。

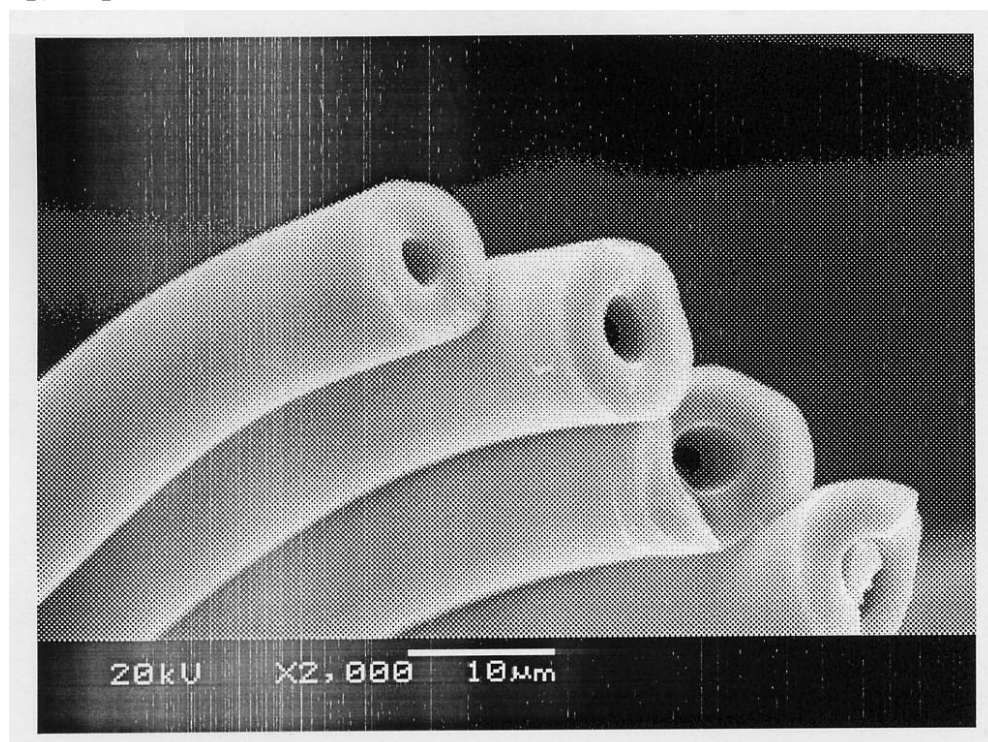
観察条件：20keV×2000倍

10

【図1】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100093713

弁理士 神田 藤博

(74)代理人 100091063

弁理士 田中 英夫

(74)代理人 100102727

弁理士 細川 伸哉

(74)代理人 100117813

弁理士 深澤 憲広

(74)代理人 100123548

弁理士 平山 晃二

(72)発明者 杉本 雅樹

茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 日本原子力研究所 東海研究所内

(72)発明者 出崎 亮

茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 日本原子力研究所 東海研究所内

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開2003-082532 (JP, A)

特開2000-045130 (JP, A)

特開2002-097074 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F9/08-9/32