

金属／高分子ハイブリッド系繊維の開発

藤村健作，後藤康夫，大越豊，奈倉正宣

信州大学繊維学部繊維システム工学科

1. 緒言

現在，無機塩法を用いたセラミックスの製造がその簡便さから工業的に広く用いられている。これは無機塩に有機高分子をバインダーとして加え，繊維や膜に成形後，焼成によりセラミックスを作製する方法である。無機塩法の利点は，直接目的とする形態の生成物が得られ，簡便で省エネ，またコストも小さいため，ゾルゲル法，プリカーサー法，熔融法等と比較して，経済性・環境問題の点で有利である。反面，焼成体は前駆体の形状・焼成プロセスに大きく依存するため，欠陥が少なく，強度の大きな焼成体を得ることが困難である。また実際に製造されている繊維のほとんどは20～30cm以下の短繊維である。

本研究では，無機塩法により，高性能なセラミック連続繊維の作製を目的とする。今回は，その予備実験として，本研究の目的に適合する水溶性高分子の探索を行った。すなわち，一般にバインダーとして使用される高分子は，ポリビニルアルコール(PVA)やポリエチレングリコール(PEG)であるが，本研究では，より高性能な繊維が得られる高分子の探索を目的とした。なお今回の検討は，フィルム試料にて行った。

2. 実験方法

用いた水溶性高分子は，メチルセロース(MC)，ヒドロキシエチルセロース(HEC)，キトサンの多糖類，参照試料としてのPVA，PEGである。上記高分子の5wt%水溶液に，ポリ水酸化アルミニウム(HA)を加えた混合溶液をシャーレに流延し，乾燥して，厚さ300 μm の前駆体フィルムを作製した。このフィルムを，昇温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で1000 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し，同温で1時間保持することにより焼成した。

3. 結果と考察

MC前駆体からは，高い光透過性を示し，比較的強度も大きなセラミックフィルムが得られたのに対し，その他の試料からは白濁不透明フィルムしか得られなかった。強度もMC系と比較して小さかった。

得られたセラミックフィルムの不透明性は，試料中の不均一性に起因し，強度低下の原因となる。不透明の理由には，不均一構造が数百nm～数 μm のオーダーに達するためと推定され，その由来は結晶，欠陥等が考えられる。X線回折による結晶サイズは，いずれもアルミナ結晶の成長は数nm程度にとどまり，結晶が可視光を散乱するレベルにはないので，結晶成長が不透明性の原因とは成り難い。前駆体試料の様子および偏光顕微鏡観察から，前駆体が白濁したHEC，キトサン，PEGからは，いずれも不透明なセラミックしか得られなかったことから，前駆体試料中での不均一構造が焼成試料にも反映されたと考えられる。前駆体中の不均一性は，高分子の結晶化，HAとの相分離構造の形成に起因すると考えられる。一方，MC，PVAでは，偏光顕微鏡観察，X線回折より，高分子とHAが分子レベルで混合した非晶質の前駆体となっていることが明らかとなった。PVAより得られたセラミックが不透明になった原因は，熱重量測定よりPVAの分解温度がMCよりかなり高温で生じているためと考えられた。すなわち高温でかなりセラミック化が進行して，試料がかたくなった後にもPVAの熱分解によるガスが発生し，そのため試料のクラックが生じたと考えられる。MC系では500 $^{\circ}\text{C}$ で熱重量減少が止まったことから，ある程度低温で高分子が分解・焼結することが必要と考えられる。以上の結果より，焼結性の良いセラミックが得られる高分子としては，無機塩と分子レベルで混合し非晶質で均一な前駆体となること，および比較的低温で熱分解が生じること，を満足するものが良いと考えられる。

今回の研究より前駆体に使用する高分子をMCに決定した。今後，紡糸液の組成・紡糸条件を決定した後，溶液紡糸装置を使用して，連続セラミック繊維を作製していく予定である。