

Title	ポリカルボシランを前駆物質とする炭化ケイ素繊維の製造に関する研究
Author(s)	市川, 宏
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1699
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

ポリカルボシランを前駆物質とする
炭化ケイ素繊維の製造に関する研究

昭和 6 1 年

市 川 宏

目 次

第1章 緒 論	1
1.1 研究の目的	1
1.2 有機ケイ素化合物を前駆物質とする炭化ケイ素繊維の研究	6
1.3 本研究の概要	10
参考文献	11
第2章 ポリカルボシランの合成	15
2.1 まえがき	15
2.2 ポリジメチルシランの合成	16
2.3 密閉、加圧下でのポリカルボシランの合成	17
2.4 常圧下でのポリカルボシランの合成	24
2.5 定圧下でのポリカルボシランの合成	39
2.6 考 察	55
2.7 結 論	58
参考文献	59
第3章 ポリカルボシランの物性と構造	61
3.1 まえがき	61
3.2 ポリカルボシランの物性	62
3.3 ポリカルボシランの構造と反応機構	77
3.4 考 察	89
3.5 結 論	91
参考文献	92
第4章 不融化（ポリカルボシラン繊維の酸化橋かけ反応）	94
4.1 まえがき	94
4.2 ポリカルボシランの酸化橋かけ反応	94
4.3 不融化が炭化ケイ素繊維の特性へ及ぼす影響	114
4.4 考 察	120
4.5 結 論	122

参考文献	123
第5章 炭化ケイ素繊維の物性と構造	124
5.1 まえがき	124
5.2 焼成温度による炭化ケイ素繊維の特性変化	125
5.3 炭化ケイ素繊維の特性	139
5.4 炭化ケイ素繊維の高温暴露における特性変化	144
5.5 考 察	157
5.5 結 論	162
参考文献	163
第6章 品質管理の活用	165
6.1 まえがき	165
6.2 工業生産設備の企画、設計	166
6.3 工業生産設備の運転	172
6.4 まとめ	181
参考文献	182
第7章 総 括	183
7.1 本研究の総括	183
7.2 研究成果の波及効果	184
謝 辞	188

第 1 章 緒 論

1.1 研究の目的

省資源・省エネルギーといった世界的な課題に対し、材料の軽薄短小化が必要となってきた。軽量高強度な繊維強化複合材はその一翼を担うものといえる。すなわち、まず強化プラスチックとして、ガラス繊維で強化した不飽和ポリエステル樹脂は、軽量舟艇用に、耐食性の化学装置用塔槽類に、また家庭用品に多量に用いられ、その役割を果たしてきた。しかしガラス繊維そのものは弾性率が100GPa以下と低いため、強化プラスチックは構造材料としては性能的に不十分であった。

ガラス繊維のこのような欠点を補うために開発されたのが、高性能炭素繊維であった。この炭素繊維により強化されたエポキシ樹脂は、その軽量で優れた強度、弾性率から、複合材料の構造材への用途を開き、宇宙航空機用に、スポーツ用品に、その優れた特色を発揮している。

しかし、強化された物質がプラスチックである限り、使用温度領域は高々200℃であり、その上耐油性、耐摩耗性に問題があったといえる。科学技術の発達に伴い、さらに高温領域で使用できる軽量高強度材料の要求が高まり、マトリックスとして金属ないし、セラミックスを用いた繊維強化金属 (FRM) ないし繊維強化セラミックス (FRC) などの先端複合材料の実用化が期待されるようになった。しかしFRM、FRCで実用化されているものは、ほんのわずかであり、本格的な先端複合材料とは程遠いものであった。

このような先端複合材料の本格的出現を見ない原因は、マトリックスに対し適合性のよい強化繊維が開発されなかったためといえる。

これらの強化繊維に要求される特性は次の通りである。

- ① 比強度、比弾性率が高いこと。
- ② 連続繊維であること。
- ③ 耐熱性、耐酸化性が優れていること。

④ 金属およびセミックスとの適合性が優れていること。

これらの観点から複合材料用強化繊維として、これまで開発された各種連続無機繊維の特性を表 1.1^{1) - 8)} に示す。

これらの連続無機繊維を構成物質別に分類すると炭素および酸化物系無機化合物、非酸化物系無機化合物に大別できる。これらは各々異なった特徴をもっている。すなわち炭素繊維は不完全なグラファイト微結晶の集合体から成り結晶網面が繊維軸上に配列した構造をもつため高強度、高弾性率を有し、しかも密度が低いので、比強度、比弾性率が高い。このように炭素繊維は軽量高強度で繊維強化複合材料として優れているため、実用化され各種用途に使用されている。耐熱性に関しては、非酸化性雰囲気ではきわめて優れた耐熱性を有するが、炭素固有の性質として酸化性雰囲気では酸化消耗し、300℃以上では重量減少が起こる。

次に酸化物系無機繊維は、主として SiO_2 を主成分とするシリカ系と Al_2O_3 を主成分とするアルミナ系に大分される(表 1.2 参照)。この組成は繊維の機械的特性に大きく影響を及ぼしている。引張強さは、シリカ系が優れており、引張弾性率は逆にアルミナ系が優れている。また、 SiO_2 成分の多い繊維ほど引張強さが高く、弾性率は低くなる傾向にある。これは繊維構造に起因しているものと考えられる。結晶構造からみるとシリカ系繊維はガラス状で非晶質であるのに対し、 SiO_2 を多く含むアルミナ系繊維(3M法、住友化学法)は約50Åの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の微結晶粒子から成り、純度が高いアルミナ繊維(TYCO法、Du Pont 法)は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶質である。強度の面からみると非晶質の場合、内部構造が均一に分散し、部分的な応力集中による破断が起こりにくいため強度が高くなると考えられる。微結晶体の場合、結晶粒子が小さいほど応力は分散するため、強度的に有利である。しかし結晶質の場合、結晶粒子内部は非常に強固であるが、結晶粒子間に応力が集中し破断しやすく、弱くなる。Du Pont 法アルミナ繊維がこれに該当する。

Table 1.1 Properties of continuous ceramics fibers

Fibers	Diameter (μm)	Density (g cm^{-3})	Tensile strength (GPa)	Specific strength (10^4m)	Tensile modulus (GPa)	Specific modulus (10^5m)	Max. usable temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Ref.
Glass E	10.1	2.6	3.3	13.1	81	31.9	400	1)
Glass S	10.1	2.5	4.4	18.0	89	36.4	400	1)
Fused silica	1~15	2.2	~ 5.9	~27.3	73	33.6	1,100	2)
Carbon (PAN, HS)	7	1.80	3.4	19.4	235	133.3	2,760 ^{a)}	3)
Carbon (PAN, HM)	6.5	1.81	2.3	12.7	392	221.0	2,760 ^{a)}	3)
BN	5~7	1.8~2.0	0.4~1.4	~ 7.0	88	45.0	2,500 ^{a)}	4)
SiC	10~15	2.55	2.5~2.9	~11.8	176~196	78.4	1,250	5)
B/W ^{b)}	100	2.6	3.1~3.9	15.4	412	161.5	—	6)
SiC/B/W ^{b)}	107	2.65	2.5	9.4	400	154.7	—	6)
SiC/W ^{b)}	100	3.5	3.4	10.0	440	128.6	1,000	6)
B ₄ C/W ^{b)}	—	2.63	2.7	10.4	412	160.0	—	6)
ZrO ₂	4~15	4.8~5.8	2.0	~ 4.2	343	~72.9	—	2)
Al ₂ O ₃ {	250	3.99	2.4	6.0	450	115.2	1,200	2)
	11	2.5	1.7	7.0	147	60	1,200	2)
	20	3.9	> 1.4	> 3.6	382	100	1,100	7)
	17	3.2	1.8	516	206	65.6	1,250	8)

a) Inert atmosphere

b) Wolfram core

Table 1.2 Chemical composition of the Ceramics fibers composed of metal oxide

	Chemical composition (wt%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
Glass E	54.5	14.5	8.5	—	21.5	0.5	0.5	—	—
Glass S	65	25	—	10	—	—	—	—	—
Fused silica	100	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	(TYCO)	—	100	—	—	—	—	—	—
	(3 M)	24	62	14	—	—	—	—	—
	(Du Pont)	—	99.5	—	0.5	—	—	—	—
	(Sumitomo)	15	85	—	—	—	—	—	—
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—	92	8

次に弾性率の面からみると、非晶質の場合、分子間の結合が緩やかなため、応力に対して変形しやすく弾性率は低い。一方結晶質の場合分子間結合が強固なため弾性率は高くなる。微結晶体の場合は両者の中間的であって、比較的高い弾性率を有している。

したがって微結晶体が強度、弾性率の両面でバランスのとれた最も良い特性を発揮できる構造といえる。

以上のように、酸化物系繊維では高い比強度、比弾性率を兼ね備えた繊維はまだ開発されていない。この目標にやや近いのが微結晶体で構成されている3M法と住友化学法のア루미ナ繊維とジルコニア繊維である。

一方非酸化物系繊維について見ると、開発されている繊維の種類は少ない。非酸化物系セラミックス材料は酸化物系に比べ共有結合性が高いため高温において変形しにくく、耐熱材料としてセラミックス材料の分野でも有望視され、開発が盛んである。非酸化物系セラミックス材料には炭化物と窒化物があり、それぞれSiC、TiC、B₄C およびSi₃N₄、AlN、BNなどである。これらの中で最も耐熱性が優れているのがSiCで、大気中1500℃まで使用可能である。TiC、

B₄C、BNは耐酸化性に乏しく800℃で著しい酸化を受ける。またSi₃N₄、AlNは実用し得る耐酸化性をもつがSiCより劣る。したがって無機繊維の分野でも炭化ケイ素繊維の開発研究が盛んに行われてきた。炭化ケイ素の繊維化は技術的に困難で、米国アプロ社でタングステンの芯線に気相蒸着法で炭化ケイ素を被覆した炭化ケイ素繊維が開発されている。この繊維は炭化ケイ素の特徴を発揮し比強度、比弾性とも比較的高い特性を有している。しかし繊維径が100 μmと大きく、そのため可撓性に乏しいため複合材としての形状が制限される。また、複合構造のため繰り返し熱疲労に弱いという短所をもっている。

以上各種無機繊維の特徴から先端複合材料用としての要求品質を満たす連続無機繊維の理想像は次のようにまとめることができる。

- ① 非酸化物系物質、中でもSiCで構成されていること。
- ② 安定な単一物質で構成されていること。
- ③ 微細な粒子から構成されていること。
- ④ 繊維径が比較的小さい長繊維であること。

このような状況下で1975年矢島らは、炭化ケイ素繊維のまったく新しい製造法を開発したと発表した¹⁰⁾。これは有機ケイ素化合物の一種であるポリカルボシランを前駆体とし、これを紡糸、不融化、焼成することにより炭化ケイ素繊維を得る方法である。この炭化ケイ素繊維は、さきに述べた無機繊維の理想像にほとんど合致するものであった。すなわち約30 Åのβ-SiCの微粒子から構成された繊維径5~26 μm、引張強さ2.0~3.5 GPaの長繊維であった。

筆者は、所属する会社が矢島らの開発した基本技術を用いる炭化ケイ素繊維の工業化に着手した¹¹⁾。1975年7月より今日まで、炭化ケイ素繊維に関する基礎から応用にわたる一連の研究に従事してきた。開発当初、実験室的な製造法はわかっているものの、工業的な製造に必要な周辺データはほとんどない状況であった。

そこで、本研究は、特に下記の事項に重点を置き炭化ケイ素繊維の工業的製造条件の解明を目的として行ったものである。

- ① ポリカルボシランを工業的に、より安価に合成する方法を開発する。

- ② ポリカルボシランの諸特性を明らかにするとともに、これらの諸特性のうち、炭化ケイ素繊維製造の各工程ならびに得られた繊維の諸特性と最も相関のある特性を把握する。
- ③ 製造条件と繊維特性との関係を明らかにする。
- ④ 炭化ケイ素繊維の諸特性を明らかにし、各種用途に結びつける。
- ⑤ 炭化ケイ素繊維を工業的に製造する。

なおポリカルボシランを紡糸して得られた前駆体繊維の引張強さは5 MPa 以下ときわめて弱いため、当初矢島研究室では30cm程度の炭化ケイ素繊維しか得られなかったが、筆者の研究により1000m以上の連続繊維を製造する技術の確立に成功した。しかし、これは主として装置上の課題なので、本論文では省略した。

表1.1のSiC繊維は日本カーボン^(株)で製造している炭化ケイ素繊維の特性であるが、他の繊維と比較しても比強度、比弾性率でバランスのとれた優れた特性を示している。また大気中でも優れた耐熱、耐酸化性¹²⁾をもち、第7章でも述べるが、FRM¹³⁾、FRC¹⁴⁾⁻¹⁶⁾用の強化繊維としても他の繊維と比較し優れた適合性を有しているため、国内外でこれを用いる複合材料の開発研究が進められている。

1.2 有機ケイ素化合物を前駆物質とする炭化ケイ素繊維の研究

1975年矢島らが炭化ケイ素連続繊維¹⁰⁾を発表して以来、有機ケイ素化合物を前駆物質とする炭化ケイ素繊維、炭化ケイ素系セラミックスの研究が盛んに行われている。以下その内容について主要項目ごとに、関連する研究を含めて述べる。

(1) 前駆物質である有機ケイ素ポリマー

(a) 日本国内での研究

炭化ケイ素繊維を開発した当初は、前駆物質であるポリカルボシランはドデカメチルシクロヘキサシランをオートクレーブ中、高圧下で熱分解転位反

応を行わせて得ていた^{10) 17) -19)}。しかしその後、より簡単な製法で得られる鎖状のポリジメチルシランに移行された²⁰⁾。これらのポリカルボシランを矢島らはMark Iと呼んでおり、これが現在工業生産されている炭化ケイ素繊維の前駆物質であり本研究のテーマでもある。

次にポリカルボシランのメチル基の一部をフェニル基に置き換えたMark IIを合成した²¹⁾。さらにオートクレーブ中でのポリカルボシランの合成は工業的に適さないとの判断から、ポリジメチルシランにポリジフェニルボロシロキサン（通称パイソン）を添加して常圧下で重合反応を行いポリカルボシラン（Mark III）を得た²²⁾。このMark IIIは常圧下、低温、短時間（350℃、6時間）で、高収率（約60%）でポリカルボシランが得られるメリットはあるが、繊維特性が劣るという欠点をもっている。

また、このMark IIIにジフェニルシランジオールとチタンテトラブトキシドから合成したポリチタノシロキサンを加え200～300℃で重合し、カルボシランとチタノシロキサンの共重合体であるポリチタノカルボシランを合成した^{23) 24)}。これを紡糸、焼成することによりSi-C-Ti-O系の連続繊維²⁵⁾を得ている。この繊維はTiを約3%含みチタノ繊維と呼ばれ、宇部興産^(株)でパイロットプラントにより試作されている。しかし酸素が20%以上も含まれているため強度、弾性率とも炭化ケイ素繊維より劣る。

(b) 海外での研究

海外でも有機ケイ素重合体の研究が行われているがセラミックスの前駆物質としての研究が多く、繊維化の例は少ない。以下海外の代表的研究について述べる。矢島らが炭化ケイ素繊維を発表する以前(1965)に西独のFritz^{26) 27)}らはテトラメチルシランおよびクロロメチルシランを700℃で連続式分解炉に通し平均分子量800程度のポリカルボシランを得た。これを用いて繊維化の実験を行ったが矢島らの繊維までには到らなかった。

また米国のShilling^{28) 29)}らは各種クロロシランから鎖状または橋かけ構造のポリシランをつくり、炭化ケイ素繊維を合成している。Westらはジクロロジメチルシランとジクロロジフェニルシランからポリシラスチレンを合成

している。これはポリスチレンと似た鎖状構造をしており、UV照射により橋かけが起こる。炭化ケイ素繊維に変換できるとの情報³⁰⁾もあり興味深い。

Baney^{31) 32)}らはジシランのアンモニアによる窒化によりポリシラザンを合成している。このポリマーを用いてSi-C-N系の繊維を合成しているが詳細は不明である。またSeyferth³³⁾らはメチルジクロロシランとアンモニアとの反応により環状構造のシラザンポリマーを得ている。しかしこれらシラザンポリマーは大気中の湿気により容易に分解するため繊維用としては不適と考えられる。

(c) ポリカルボシランの生成反応機構および構造

矢島²²⁾らはポリカルボシランの生成反応をSi-Si結合からSi-CH₂結合へのラジカル転位反応とSi-HとSiCH₃の橋かけ高分子化反応と推定している。また構造については、長谷川³⁴⁾らがMark I、Mark III、およびテトラメチルシランから合成したポリカルボシランについて、赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトル、NMRなどで詳細に考察している。

(2) 炭化ケイ素繊維の製造の研究

矢島らによって開発された炭化ケイ素繊維の製造方法は以下の通りである。ポリカルボシランを乾式紡糸法^{10) 17)}、あるいは熔融紡糸法^{18) 36)}により紡糸し、ポリカルボシラン繊維を得る。この繊維を空気中で約200℃^{18) 36)}まで加熱して不融化した後、真空中か窒素ガス雰囲気中で1200-1500℃に加熱し炭化ケイ素繊維を得る。

炭化ケイ素繊維の製造はこの方法が基本となっている。製造の各工程について以下に述べる。

まず紡糸に関しては、矢島らは当初、ポリカルボシランをベンゼンに溶解し強粘液をつくり、それからガラス棒を用いて糸を引いていた¹⁷⁾。その後ガラス管紡糸器を用いて熔融紡糸を行って繊維を得ている³⁵⁾。

不融化については、不融化処理の有無による繊維特性の相違³⁷⁾、不融化繊維の熱処理過程におけるIRの変化³⁸⁾が報告されている。空気酸化以外の方法としてγ線照射³⁹⁾による不融化がなされており、空気酸化の場合に比

べて繊維特性が向上したと報告されている。

ポリカルボシランの無機化過程について長谷川らが^{34) 37)} TGA-DTA、IR、X線回折をつかって詳細に検討している。ポリカルボシラン繊維の真空中、窒素中での熱処理過程における引張強さ、弾性率の変化については400-1400℃で測定されている^{35) 40)}。それによると繊維の引張強さは1200℃で最高となりそれ以上の温度では急激に低下する。また弾性率は1300℃で最高となる。

(3) 炭化ケイ素繊維の構造と特性

矢島らにより^{10) 17) 18) - 20)}、赤外スペクトル、X線回折、X線ピンホール写真、超高圧電子顕微鏡などによる測定の結果、炭化ケイ素繊維の構造は β -SiCの30~50Åの微粒子の集合体であることが確認されている。機械特性については引張強さ、弾性率の測定がなされ、両特性とも繊維径に依存し、繊維径が細くなるほど、増大することが報告されている。炭化ケイ素繊維が工業化され各国研究者が繊維の入手が可能になった後は、繊維強化複合材料の強化繊維として必要な基礎データとして、繊維径^{41) - 43)}、引張強さのワイブル分布^{42) 43) 45)}、および高温での強度および構造変化^{46) 47)}、金属との反応性^{43) 44) 45)}などが研究され報告されている。

また最近の新しい動向としてポリカルボシラン繊維を不融化後、アンモニア雰囲気中で焼成し、Si-N-O繊維が合成された⁴⁸⁾。この繊維の機械的特性は引張強さ1.8GPa、弾性率150GPaとそれほど高いものではないが、今まで成しえなかった窒化ケイ素繊維の先陣を切るものとして注目される。

1.3 本研究の概要

第1章では、本研究の目的、意義およびその概要を述べるとともに、この背景となる有機ケイ素化合物を前駆物質とする炭化ケイ素繊維に関する研究の現状について述べた。

第2章では、炭化ケイ素繊維の前駆物質であるポリカルボシランの合成方法について、工業化に最適な製造法の確立という観点から、密閉高圧下、常圧下、定圧下での3通りの圧力条件下で合成を行い、各々の製法について比較検討した。

第3章では、ポリカルボシランの諸特性（融点、比重、分子量分布、融解物粘度）を測定し、これらの特性が炭化ケイ素繊維の製造工程（紡糸、不融化、焼成）ならびに繊維特性に及ぼす影響を検討した。さらに、赤外吸収スペクトルなどによりポリカルボシランの構造を推定し、これから合成反応の機構についても考察を行った。

第4章では、空気中での熱処理によるポリカルボシラン繊維の不融化の機構を不融化前後の重量変化、赤外吸収スペクトル、ゲル浸透クロマトグラフなどを観察した結果から考察するとともに、不融化条件が繊維特性に及ぼす影響を検討した。

第5章では、不融化ポリカルボシラン繊維を焼成し、炭化ケイ素繊維にする際の処理温度が繊維特性および構造に及ぼす影響ならびに炭化ケイ素繊維の物理特性（密度、熱膨張係数、熱伝導率）、機械的特性（引張強さ、引張弾性率、伸び）、電気的特性（電気比抵抗、誘電率）を測定し、その各特性を明らかにした。さらに炭化ケイ素繊維の高温長時間暴露試験を行い、繊維特性と構造の変化を検討した。

第6章では、炭化ケイ素繊維の工業化に際し、本研究での成果を基に、各種品質管理手法を活用し、生産プラントを建設し、工業生産実施に至った過程について述べた。

第7章では、本研究全体の結果を総括するとともに、炭化ケイ素繊維の用途開発の現状についても述べた。

本論文に関連のある発表論文は以下のとおりである。

1. "Properties of silicon carbide fiber (NICALON) and its aluminum composite" (第5章)
H. Ternishi, H. Ichikawa and T. Ishikawa, New Materials & New Processes, Vol.2, P.379~385 (1983).
2. "Synthesis of continuous silicon carbide fiber ; Part 5, Factors affecting stability of polycarbosilane to oxidation" (第2章)
H. Ichikawa, F. Machino, S. Mitsuno, T. Ishikawa, K. Okamura and Y. Hasegawa, Journal of Materials Science, submitted,
(Received 27th Jan. 1986, accepted 20th Mar, 1986).
3. "ポリカルボシランの酸化反応" (第4章)
市川宏, 寺西春夫, 石川敏功, 日本化学会誌 (日本化学会) へ投稿中
(86年8月21日受理) .
4. "炭化ケイ素繊維の高温暴露における特性変化" (第5章)
市川宏, 早瀬登久治, 永田陽一, 寺西春夫, 石川敏功,
材料 (日本材料学会) へ投稿中 (86年9月4日受理) .
5. "Effect of curing conditions on mechanical properties of SiC fiber (Nicalon)" (第4章)
Hiroshi Ichikawa, Haruo Teranishi and Toshikatsu Ishikawa, Journal of Materials Science Letters,
submitted, (Received 9th Sept. 1986, accepted 23rd Sept. 1986).
6. "赤外吸収スペクトルによるポリカルボシラン生成反応機構の考察" (第3章)
市川宏, 寺西春夫, 石川敏功, 日本化学会誌 (日本化学会) へ投稿中
(86年9月8日受理) .
7. "新製品のスケールアップにおけるネック技術の解決" (第6章)
市川宏, 「品質管理」 Vol.34, 11月臨時増刊号, P.101 ~104 (1983).
8. "日本カーボンにおける品質展開表 (新素材ニカロン本生産での活用事例)" (第6章)
市川宏, 小林忠司, 「品質管理」 Vol.36, No.6, P.435~441 (1985).

参考文献

- 1) "Ceramic Source '86" Vol. 1, The American Ceramics Society Inc., (1985).
- 2) 一木英一, 化学と工業, 31 (9), 111 (1978).
- 3) "セラミックステータブック 1984", 工業製品技術協会, (1984) P.339.
- 4) 上野力, 化学, 34 (9), 686 (1979).
- 5) 日本カーボン(株) "ニカロン" カタログ, (1982).
- 6) Avco社 カタログ, (1980).
- 7) Du Pont 社 "Fiber FP" カタログ, (1982).
- 8) 住友化学工業(株) "アルミナ繊維" カタログ, (1986).
- 9) 森田健一, 村山和永, 化学, 34 (9), 682 (1979).
- 10) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, Chem. Lett., (1975) 931.
- 11) 石川敏功, 長沖通, "新炭素工業", 近代編集社, (1980) P.413.
- 12) 石川敏功, 佐々木英規, "炭化ケイ素材料", CMC, (1985) P.125.
- 13) H. Teranishi, H. Ichikawa, T. Ishikawa, New Materials & New Processes, 2, 379 (1983).
- 14) K. M. Prewo, J. J. Brennan, J. Mater. Sci., 17, 463 (1980).
- 15) K. M. Prewo, J. J. Brennan, J. Mater. Sci., 17, 1201 (1982).
- 16) J. J. Brennan, K. M. Prewo, J. Mater. Sci., 17, 2371 (1982).
- 17) S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, Chem. Lett., (1975) 1209.
- 18) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura, Nature, 261, 683 (1976).
- 19) S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, M. Omori, J. Am. Ceram. Soc., 59, 324 (1976).

- 20) S. Yajima , Y. Hasegawa , J. Hayashi , M. Imura , J. Mater . Sci., 13, 2569 (1978).
- 21) 矢島聖使, 工業材料, 27 (5), 102 (1979).
- 22) S. Yajima , Y. Hasegawa , K. Okamura , T. Matsuzawa , Nature, 273, 525 (1978).
- 23) 日特公昭 58-5286.
- 24) S. Yajima , T. Iwai , T. Yamamura , K. Okamura , Y. Hasegawa , J. Mater. Sci., 16 , 1349 (1981).
- 25) T. Yamamura, Am. Chem. Soc., Polymer Preprints at the St. Louis M O Meeting, 25 (1), 8 (1984).
- 26) G. Fritz, J. Grofe , D. Kemmer, Adv . Inorg . Chem . Radiochem., 7, 349 (1965).
- 27) G. Fritz , Angew . Chem ., 79 , 657 (1967).
- 28) C. L. Schilling Jr., J. P. Wesson , T. C. Williams , Am . Ceram. Soc. Bull., 62 , 912 (1983).
- 29) C. L. Schilling Jr., T. C. Williams , Polymer Preprints, 25, 1 (1984).
- 30) 石川満夫, 高分子, 35 (2) , 140 (1986).
- 31) R. H. Baney , Polymer Preprints , 25 , 2 (1984).
- 32) R. H. Baney , Polymer Preprints , 25 , 10 (1984).
- 33) D. Seyferth , G. H. Wiseman , C. Prud'Homme , J. Am. Ceram . Soc., C-13 (1983).
- 34) 長谷川良雄, 岡村清人, 日化, 3 , 564 (1985).
- 35) 長谷川良雄 “学位論文, ポリカルボシランの熱分解による炭化ケイ素連続繊維への転換に関する研究”, 大阪大学, (1982) P.99.
- 36) S. Yajima , M. Omori , J. Hayashi , K. Okamura , T. Matsuzawa , C. F. Liaw , Chem , Lett., (1976) 551.

- 37) K. Okamura , K. Sato , Y. Hasegawa , J. Mater . Sci . Lett.,
2 , 769 (1983).
- 38) Y. Hasegawa , K. Okamura , J. Mater , Sci., 18 , 3633 (1983).
- 39) K. Okamura , T. Matsuzawa , Y. Hasegawa , J. Mater . Sci . Lett.,
4 , 55 (1985).
- 40) S. Yajima , H. Kayano , K. Okamura , M. Omori , J. Hayashi ,
T. Matsuzawa , K. Akutsu , Amer . Ceram . Soc . Bull . ,
55 , 1065 (1976).
- 41) C. H. Andersson , R. Warren , Composites , 15 (1) , 16 (1984).
- 42) G. Simon , A. R. Bunsell , J. Mater . Sci., 19 , 3649 (1984).
- 43) H. Fukunaga , K. Goda , SAMPE Journal , Nov/Dec , 27 (1985).
- 44) R. Warren , C. H. Andersson , Composites , 15 (2) , 101 (1984).
- 45) 小原嗣朗, 武藤範雄, 日本金属学会誌 , 45 (4) , 411 (1981).
- 46) G. Simon , A. R. Bunsell , J. Mater . Sci., 19 , 3658 (1984).
- 47) T. Mah , N. L. Hecht , D. E. McCullum , J. R. Hoenigman ,
H. M. Kim , A. P. Katz , H. A. Lipsitt , J. Mater . Sci.,
19 , 1191 (1984).
- 48) K. Okamura , M. Sato , Y. Hasegawa , Proceeding of Fifth
International Conference on Composite Materials (ICCM-V) ,
531 (1985).

第 2 章 ポリカルボシランの合成

2.1 まえがき

ポリカルボシラン (IUPAC 命名法では poly [(methylsilylene)methylene]) は、ジクロロジメチルシランを出発原料として合成される。ジクロロジメチルシランは、Rochow^{1) 2)} によって開発された、金属ケイ素と塩化メチルを銅触媒の存在下で反応させる方法で得られ、シリコン化学工業の出発原料であり、入手は国内外を問わず容易である³⁾。

ポリカルボシランはテトラアルキルシランの気相における高温反応によっても得られるが^{4) 5)}、このようにして得られたポリカルボシランでは高性能の炭化ケイ素繊維をつくることはできなかった。

当初矢島らは、ジクロロジメチルシランにリチウムを反応させて、ドデカメチルシクロヘキサシランを得、これをポリカルボシランの原料にした^{6) 7)}。

しかしリチウムはナトリウムに比べ高価なので、矢島はその後リチウムをナトリウムに変えたのである。

ジクロロジメチルシランを金属ナトリウムと反応させると直鎖状のポリジメチルシラン (IUPAC 命名法では poly(dimethylsilylene)) が得られる¹⁰⁾。

矢島らはポリジメチルシランをオートクレーブ中、密閉高圧下 450 ~ 500 °C の高温で熱分解させてポリカルボシランを得た。この方法での収率は 51 ~ 59% と報告されている¹¹⁾。

しかしこの方法では反応器が圧力容器であるため、次のような問題があった。

- ① 反応生成ガスにより圧力が、反応の進行とともに増大するため、反応の終了時まで設計圧力以下で運転を継続させるには、原料のポリジメチルシランの仕込量を、反応器容量に比べて、かなり少量にする必要があった。
- ② 圧力容器であるので、肉厚であり、そのため加熱に多くのエネルギーを必要とするうえ、反応温度のコントロールがしにくかった。
- ③ 圧力容器は大型にしても、規模拡大効果による製作費の低減が期待できず、

そのため工業化の場合問題が生ずることが予想された。

矢島らも同様に考え、高圧法から常圧法への転換をはかった。しかし窒素気流下常圧で熱分解重合させた場合、還流冷却器により分解生成物を強制的に還流させても、得られるポリカルボシランの収率は、35%と低い¹²⁾。そこで、別の有機ケイ素重合体であるポリボロジフェニルシロキサン¹³⁾がこの反応を促進させる効果があるのを見いだし、このポリボロジフェニルシロキサン¹³⁾を5%前後添加して常圧でポリカルボシランを合成した結果、約60%の高収率でポリカルボシランを得た¹⁴⁾。しかもこの合成法は350℃の低温短時間(6時間)でポリカルボシランが得られるため、工業的合成法としては最も有望視された。

筆者も、工業的に低コスト即ち高収率、低圧、低温、短時間および安定したポリカルボシランの合成方法を開発する目的で研究を行った。当初の密閉高圧法から、矢島らの情報により常圧下でのポリカルボシランの合成について、その合成条件、炭化ケイ素繊維の特性評価を含むトレース研究を行い、さらに定圧下での合成法に発展させ、工業的に適したポリカルボシランの合成方法を検討した。以下、高圧法も含めた研究の結果を述べる。

2.2 ポリジメチルシランの合成

一連の研究を行うに当たり、まずポリジメチルシランを合成した。以下その合成方法を述べる。

還流冷却器を付けた5ℓの三口フラスコに金属ナトリウム390gと、金属ナトリウムを用いて脱水した後蒸留により精製したキシレン2.5ℓを入れ、窒素ガス雰囲気下で、金属ナトリウムが融解する温度の約100℃まで加熱する。金属ナトリウムが融解した後、かきまぜて融解金属ナトリウムを粒としてキシレン中に分散させる。

次に、蒸留精製したジクロロジメチルシラン(東芝シリコーン¹⁾製、純度99.9%以上)1ℓを、圧力平衡管付滴下漏斗より約3時間で滴下する。滴下終

了後、内部反応液が還流する状態で加熱しながら、かきまぜを継続する。反応が進行するにつれて液温は上昇し、滴下を開始してから約12時間後には、フラスコ内の液温はキシレンの沸点(140℃)に到達する。この場合を反応の終点とする。反応終了後、冷却してから反応液を吸引濾過して、青色の固形生成物とキシレンを分離する。青色固形物を3ℓのメタノールに少量ずつ入れて、残存する過剰のナトリウムを、ナトリウムメトキシドにする。これに、さらに10ℓの水を加えたのち、吸引濾過して白色の粉末を得る。

白色粉末を、水洗液のpHが7になるまで水洗を繰り返してから、次いで約3ℓのアセトンで洗浄後、濾別する。この粉末を自然乾燥後、120℃で約5時間、真空乾燥する。このようにして得られたポリジメチルシランは400gであった。

この程度の一回の収量では、炭化ケイ素繊維をある程度の量試作し、各種の評価を行うには不足であり、またジクロロジメチルシラン、キシレン、ナトリウムのような危険な物質を多量にガラス容器で取扱うことは危険なので、ベンチプラントを設置し合成を行った。

この場合の反応槽の容量は50ℓであって、1回の合成反応においては、14.5kgのジクロロジメチルシランと5.5kgの金属ナトリウムから5.0kgのポリジメチルシランを得た。

2.3項以降の実験には、この方法で合成したポリジメチルシランを使用した。

2.3 密閉、加圧下でのポリカルボシランの合成

密閉加圧下でのポリカルボシランの合成条件を把握する目的で、まず重合温度について検討した。すなわち重合保持時間を一定(約6時間)とし重合温度を430~490℃の間で6水準とり反応を行い、生成したポリカルボシランの収率と特性の変化を検討した。さらに圧力の効果をみるため、重合温度458~482℃の4水準について反応を行わせ、最高圧力60kgcm⁻²(ゲージ圧)で反応を終了させ、生成したポリカルボシランの収率と特性を検討した。

2.3.1 実験方法

ポリジメチルシランをオートクレーブ中で熱分解してポリカルボシランを合成する方法を述べる。

まず容量が2ℓの誘導回転式オートクレーブ（最高使用圧力 100kgcm^{-2} ）、最高使用温度 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、SUS-316製）にポリジメチルシラン300gを入れ、真空ポンプで脱気後、1気圧の窒素ガスを封入する。かきまぜながら約1時間で容器内の温度が $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ になるように加熱し、 $430\sim 490\text{ }^{\circ}\text{C}$ までの各温度で、2～6時間保持した。反応終了時の圧力は $40\sim 83\text{kgcm}^{-2}$ であった（表2.1参照）。冷却後、熱分解により生成したガスを抜き、反応生成物をヘキサン溶液として濾過して、不溶物を除去し、ヘキサン留去後、減圧蒸留によって、 $290\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ （ 3mmHg ）までの沸点を有する低分子量生成物を除去した。こうして淡褐色固体ポリカルボシランを $145\sim 160\text{g}$ 得た。得られたポリカルボシランは融点測定および赤外線吸収スペクトル分析を行うとともに、ゲル浸透クロマトグラフ（Gel Permeation Chromatography）で分子量分布を測定した。

2.3.2 測定方法

ポリカルボシランの融点はメトラー社製全自動融点測定装置（PF-61型）を使用し、内径 1 mm のガラス製キャピラリーに325メッシュ下の粉末試料を充填密度 $0.54\sim 0.57\text{ gcm}^{-3}$ 、高さ $4.0\sim 4.5\text{ mm}$ に充填し、 $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ の昇温速度の透過度を測定した。試料が融解し光透過曲線が急激に上昇する変曲点の温度を融点とした。

赤外分光分析は日本分光(株)製赤外分光分析装置（TRA-1型）を使用し、KBr錠剤法で試料 1 mg に対しKBr 200 mg の濃度で測定した。

ゲル浸透クロマトグラフは東洋曹達(株)製高速液体クロマトグラフ（HLC-801A型）を使用し、カラムは同社製G2000HおよびG4000Hを各2本ずつ直列につなぎ、検知器は示差屈折計を用いた。試料はTHF溶液（ $65\text{ mg PCS}/3\text{ mL THF}$ ）とし、流速 1 mLmin^{-1} 、圧力 8 kgcm^{-2} で測定した。平均分子量は標準ポリスチレンの溶出量と分子量の関係を測定し、これをもとに M_n 、 M_w を算出した。

2.3.3 実験結果および考察

2 lオートクレーブによるポリジメチルシランの重合条件（温度、時間、圧力）を表2.1に示す。

次に上記重合条件で重合した重合物の減圧蒸留条件を検討した。実験番号HP-02について行った減圧蒸留条件（フラスコ外温、内温、塔頂温度、真空度）と留出物の外観を表2.2に示す。

Table 2.1 The conditions of synthesis on polycarbosilane

No.	Reaction	Reaction	$P_1^a)$	$P_2^b)$
	temperature	time	$p/\text{Kg cm}^{-2}$	$p/\text{Kg cm}^{-2}$
	T/°C	t/h		
HP-01	430	6	45	10
HP-02	458	5.7	60	15
HP-03	465	6	61	16
HP-04	475	6	68	17
HP-05	485	6	72	18
HP-06	493	6	83	22
HP-07	465	5.5	60	15
HP-08	475	3.3	60	15
HP-09	482	2.1	60	15

a) Maximum pressure in autoclave at maximum temperature.

b) The pressure at room temperature after cooling.

Table 2.2 Conditions of a vacuum distillation of HP-02

Outside of flask	T/°C		Vacuum mmHg	
	Inside of flask	Top of still		
260	207	104	85	} liquid
300	225	125	3	
310	233	135	3	
355	265	178	3	} greasy
375	285	193	3	
385	293	194	3	

前記結果より沸点178 ~194 °C (3mmHg) の留分は高粘度のグリース状である。この沸点を常圧760mmHg に換算すると350 ~380 °Cとなり、これは後述するポリカルボシランを紡糸する際の融解、脱泡温度350 °C (760mmHg) 以上での沸点留分であり、この減圧蒸留条件であれば紡糸の際、低沸点成分による気泡の発生による糸切れなどの悪影響を及ぼす恐れがないため、上記減圧蒸留条件を標準条件として採用した。

減圧蒸留によって得られた蒸留残留物は、淡褐色の固体であった。

この物質を赤外吸収スペクトル分析した結果を図 2.1 (b) に示す。

赤外スペクトルから 2950cm^{-1} にC-H の非対称伸縮振動、 2900cm^{-1} に同じく対称伸縮振動、 2100cm^{-1} にSi-Hの伸縮振動、 1260cm^{-1} にSi-CH₃の変角振動、 1020cm^{-1} 、 1355cm^{-1} にSi-CH₂-Si のCH₂ の変角振動、 830cm^{-1} にSi-CH₃の横ゆれ振動が認められ、この残留物はポリカルボシランであることがわかった⁷⁾。

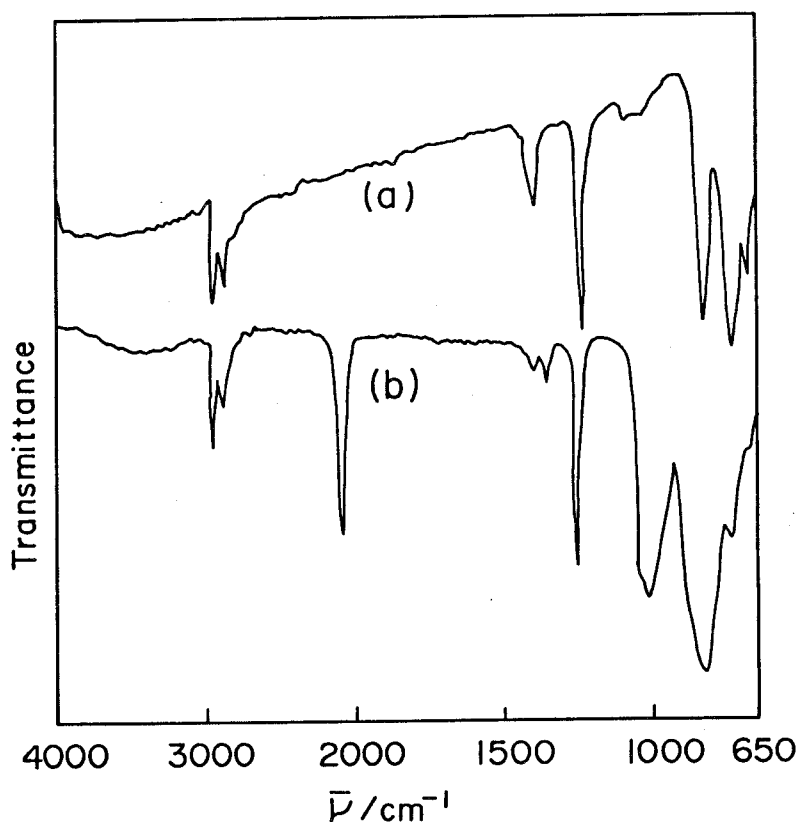


Fig. 2.1 IR spectra of (a) polydimethylsilane and (b) residue in vacuum distillation (polycarbosilane).

図 2.1 (a)にポリジメチルシランのスペクトルも示したが、ポリジメチルシランでは、2950、2900 cm^{-1} (C-H 伸縮振動)、1400 cm^{-1} (C-H 変角振動)、1260 cm^{-1} (Si-CH₃変角振動)、830 cm^{-1} (Si-CH₃横ゆれ振動) にポリカルボシランと同じ吸収ピークがみられ、さらに750 cm^{-1} にSi-CH₃横ゆれ振動の強いピーク、690 cm^{-1} にSi-Cの非対称伸縮振動が観察される¹⁵⁾。

このことからポリジメチルシランと異なるポリカルボシランの特性吸収は、1355 cm^{-1} および1020 cm^{-1} に観察されるシルメチレン結合(Si-CH₂-Si)のCH₂ 変角振動であるといえる。

次に重合生成物をフラスコ内温290 ~300 °C、3 mmHgの減圧下で蒸留した。

得られた蒸留残留物 (ポリカルボシラン) の融点測定およびゲル浸透クロマトグラフ分析を行った。

ポリカルボシランのゲル浸透クロマトグラムを図 2.2 に、収率、融点およびゲル浸透クロマトグラムの面積比を表 2.3 に示す。

ポリカルボシランのゲル浸透クロマトグラフでは溶出量約50mℓ (分子量 M=7000) に中程度の、また55mℓ (M=1350) に大きなピークが観察される。

Table 2.3 Yield, melting point, GPC area% of polycarbosilane.

No.	distillate g	Residue g	yield %	mp T/°C	GPC area%			W _M /W _H
					W _H	W _M	W _L	
HP-01	75	140	46.7	115	-	-	-	-
HP-02	60	145	48.3	195	12.8	63.3	23.9	4.94
HP-03	67	148	49.3	205	14.5	55.9	29.6	3.84
HP-04	45	150	50	218	19.3	54.2	26.5	2.80
HP-05	40	155	51.7	235	22.1	50.3	27.6	2.28
HP-06	45	160	53.3	273	50.3	32.1	17.6	0.64
HP-07	65	150	50	198	13.1	65.4	21.6	4.94
HP-08	65	150	50	200	18.6	61.5	19.9	3.32
HP-09	65	150	50	197	12.5	62.2	25.2	4.96

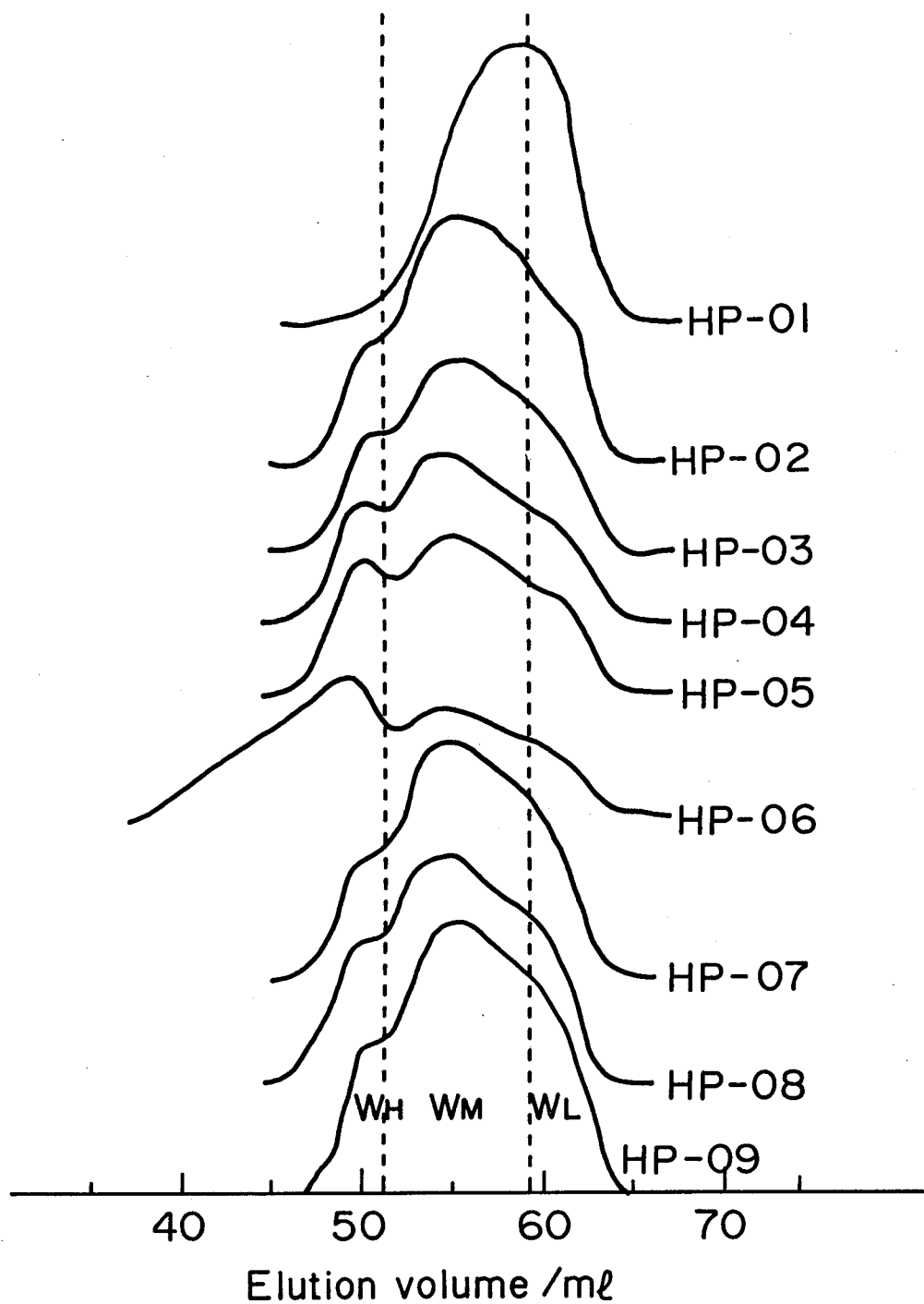


Fig. 2.2 Elution curve of GPC on the polycarbosilane in various conditions.

そこでポリカルボシランの分子量分布の指標としてゲル浸透クロマトグラムの溶出曲線を溶出量 $51.2\text{m}\ell$ ($M=4200$) と $58.6\text{m}\ell$ ($M=800$) で分割し各々の面積百分率を算出した。

そして溶出量 $51.8\text{m}\ell$ 以下 ($M\geq 4200$) を W_H 、溶出量 $51.2\sim 58.6\text{m}\ell$ ($800 < M < 4200$) を W_M 、溶出量 $58.2\text{m}\ell$ 以上 ($M\leq 800$) を W_L とし各々百分率で表した。以上の結果をまとめて考察すると次の通りである。

(1) ポリジメチルシランの高圧重合反応によるポリカルボシランの合成の際、生成するポリカルボシランの性状は、重合温度および圧力により変化する。

すなわち、重合温度及び圧力が上昇するにしたがって、生成するポリカルボシランの分子量分布における高分子成分は増大する。

(2) 実験番号 HP-02、07、08、09の結果から重合温度 $458\sim 482\text{ }^\circ\text{C}$ で最終圧力を 60kgcm^{-2} で反応を止めた場合、得られたポリカルボシランのクロマトグラムの W_M / W_H は反応途中でリークしたHP-08を除けば $4.94\sim 4.96$ でほぼ一定であり、分子量分布が一定の組成のポリカルボシランが得られる。この場合収量も一定である。これは高圧重合反応におけるポリカルボシランの生成が、ポリジメチルシランの転位反応開始温度と推定される $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上では、いずれの温度でも同じ状態で重合が進行するため、重合の進行によって発生するガス圧力を一定の状態に保てば、同じ重合状態のポリカルボシランが得られると考えられる。

(3) ポリカルボシランの収率は本実験では $46.7\sim 53.3\%$ であり、重合温度が高くなるほど上昇する。

しかし、HP-01は融点が低く繊維化の際の不融化で融着する可能性があり、またHP-05は融点が高すぎ紡糸不能と推定される。したがって密閉高圧下での繊維化可能なポリカルボシランの収率は約 50% といえる。ポリカルボシランの特性と繊維特性の関係は第3章で詳述する。

2.4 常圧下でのポリカルボシランの合成

窒素気流中、常圧下でのポリジメチルシランの熱分解反応では、ポリカルボシランの収率は35%と報告されている¹²⁾。そこで矢島らはポリボロジフェニルシロキサン（以下PBPと略記する）¹³⁾を添加した常圧熱分解重合反応で、ポリカルボシランが60%以上の高収率で得られることを明らかにし¹⁴⁾、この方法が最も工業的に適したポリカルボシランの製造法であるとして注目された。しかしこの方法の合成条件はまだ十分検討されておらず、得られるポリカルボシランの特性とそれを前駆物質として製造した炭化ケイ素繊維の特性との関係も明確ではなかった。そこで本項ではPBPを添加して得られたポリカルボシランが工業的に適用可能かを検討する目的で行った研究について述べる。本研究ではポリジメチルシランにPBPを0～5.1wt%添加し、常圧下で種々の温度と時間で熱分解重合を行い、ポリカルボシランを合成して、その特性を調べ、合成条件を検討した。また得られたポリカルボシランを前駆物質として炭化ケイ素繊維を製造し、その機械的特性とポリカルボシランの特性との関連についても検討した。

2.4.1 実験方法

(1) ポリカルボシランの合成

水冷の還流部を有する直径5cm長さ30cmのガラス製反応器にポリジメチルシラン70gとPBPを0、0.70、1.40、2.10、2.45、3.57g入れ混合後、3.5時間で350～420℃の所定の温度まで昇温し、その温度で8～48時間保持し、1気圧の窒素気流下で熱分解重合させた。反応温度を所定の温度とするために、生成する低沸点成分は、加熱後反応物温度が一定となった後反応器の上部より留去させた。

ポリジメチルシランはジクロロジメチルシランの金属ナトリウムによる脱塩素反応(2.2項にて記述)により、またPBPはジクロロジフェニルシラン(3mol)とホウ酸(1mol)の脱塩化水素反応¹⁴⁾により最終温度350℃で1気圧の窒素気流下で合成させた。

所定の時間反応させた後、放冷し、その後生成物はヘキサン溶液とし、不溶物を濾別し、ヘキサンを留去後、窒素雰囲気中で、300℃までの沸点を有する生成物を蒸留により除去した。各々の合成条件で得られたポリカルボシランを、今後、PC-B (PBP添加%) - 反応温度、として表すこととし、各合成条件を表2.4に示した。なおPBPを添加しない場合、ポリカルボシランはPCS - 反応温度で表した。各ポリカルボシランの収率は用いたポリジメチルシランに対して得られたポリカルボシランの重量百分率とした。

(2) 測定法

各合成条件で得られたポリカルボシランを、メノウ製乳鉢中で十分粉碎後、100mlのKjeldahl型のフラスコに約5g入れ、フラスコを1分間に約100回転の速度で回転させ内容物をかきまぜながら、40℃で24時間、1気圧の純酸素気流下で保持した。酸素の流量は粉末が飛散しないよう、できるだけ小さくした。このようにして得られたポリカルボシランと酸化処理前のポリカルボシランについて以下の測定を行った。

赤外吸収スペクトルはKBr錠剤法により、日立295赤外吸収分光計を用いて測定した。

分子量分布は、日立655液体クロマトグラフを用い、カラムにショーデックスA-804を使用し、流速 1ml min^{-1} で溶媒としてテトラヒドロフランを用い、検出は254nmの紫外線の吸収で行って測定した。数平均分子量

(M_n)と重量平均分子量(M_w)は、あらかじめ、標準ポリスチレンにより求めた検量線により計算した。

また数種のポリカルボシランを熔融紡糸して(第3章で詳述する)、空气中で低温加熱による不融化を行い(第4章で詳述する)、その後、 200ml min^{-1} の流速の窒素雰囲気中で昇温速度 $100\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ で1270℃まで加熱し、その温度で1時間保持して炭化ケイ素繊維を製造した。不融化条件は、昇温速度、 $10\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ で140~170℃の所定の温度まで加熱し、その温度で1時間保持後放冷した。この際の不融化による重量増加率($\Delta W/W$)を、不融化前の繊維の重量を W とし、重量増加を ΔW として測定した。

得られた炭化ケイ素繊維については、機械的特性として引張強さと引張弾性率を東洋ボールドウイン製万能引張試験機 (UTM-II-20) により、ゲージ長10mm、クロスヘッド速度 2 mmmin⁻¹で測定し、試料数 10本の平均値を用いた。

2.4.2 実験結果及び考察

(1) ポリカルボシランの合成

表 2.4 に各合成条件で得られたポリカルボシランの収率と平均分子量 \bar{M}_n および \bar{M}_w を示した。

Table 2.4 Conditions of synthesis, yields and molecular weights of polycarbosilanes

Polycarbosilane	PBP. /wt%	Reaction temperature T/°C	Reaction time t/h	Yield/%	\bar{M}_n	\bar{M}_w
PC-350	0	350	10	36	580	780
375		375		40	720	950
400		400		35	970	1290
420		420		26	1330	2430
PC-B1.0-350	1.0	350	10	55	740	1100
375		375		45	1130	2250
400		400		38	2060	5800
410		410		32	2750	10120
PC-B2.0-350	2.0	350	10	60	950	1510
375		375		53	1400	3200
380		380		52	1750	4130
390		390		50	2150	6180
400		400		43	2530	9990
PC-B3.0-350	3.0	350	10	66	1320	2770
375		375		53	2100	6000
PC-B3.5-350	3.5	350	8	63	1240	3680
			16	66	1360	3760
			24	63	1420	4540
			48	58	2080	10290
PC-B5.1-350	5.1	350	10	63	1550	7530

各ポリカルボシランの赤外吸収スペクトルは 2950 、 2900cm^{-1} (C-H 伸縮振動)、 2100cm^{-1} (Si-H伸縮振動)、 1400cm^{-1} (C-H 変角振動)、 1355cm^{-1} (Si-CH₂-Si のCH₂ 変角振動)、 1260cm^{-1} (Si-CH₃横ゆれ振動)、 1020cm^{-1} (Si-CH₂-Si のCH₂ 縦ゆれ振動)、 800cm^{-1} 付近 (Si-CH₃横ゆれ振動および Si-C伸縮振動) を示し^{11) 14) 16)}、ポリジメチルシランがカルボシラン骨格へ転位したことを示し、ポリカルボシランが生成していることがわかった。

図 2.3 に反応温度と収率の関係を、種々の P B P 添加量に対して、反応時間が10時間の場合について示した。

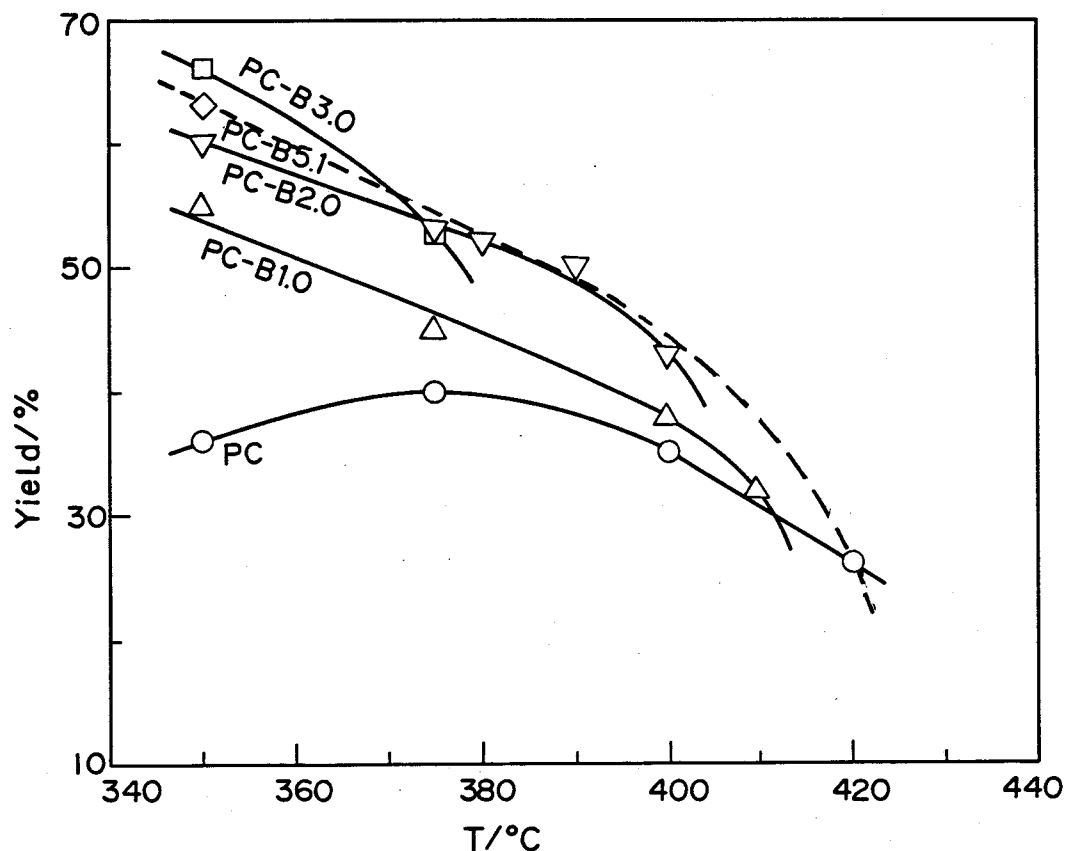


Fig. 2.3 Relation between the yield of polycarbosilane and the reaction temperature (T); ○ PC, △ PC-B1.0, ▽ PC-2.0, ◇ PC-B3.0, □ PC-B5.1.

表 2.4 の結果から、P B P の添加量の増加とともにポリカルボシランの数平均分子量 (\bar{M}_n) は増加し、またポリカルボシランの収率も P B P の添加量が 2 % までは増加し、それ以上ではほぼ一定となる。また、ポリカルボシランの収率は合成温度に大きく依存しており、温度が低くなるとともに収率は増加する。高収率でポリカルボシランを得るためには、P B P の添加量を 3 ~ 5 % として、できるだけ低温で合成を行う必要がある。そして以下に述べるように、炭化ケイ素繊維の前駆物質として適したポリカルボシランは図 2.3 において、各合成温度での最高収率の点を結んだ破線付近のものである。

図 2.3 で各々の合成温度での最高収率より低い収率 (破線より下) で得られるポリカルボシランの分子量は表 2.4 から明らかなように、約 1300 より低い値となる。例えば、合成温度が 375 °C での最高収率は 53 % であり、その \bar{M}_n は PC-B2.0 で 1400、PC-B3.0 で 2100 である。これに対して、PC-B1.0 は収率が最高収率より低い 45 % で、その \bar{M}_n は 1130 である。PC-B1.0 は炭化ケイ素繊維とするために紡糸しても、その後の加熱過程で融解してしまう。

このような \bar{M}_n が約 1300 より小さいポリカルボシランは、さらに重合体中の低分子量成分を除去し、分子量を高くしなければならず、収率はさらに低下することになる。このことは、350 °C で合成した各ポリカルボシランのクロマトグラムの比較より明らかであり、図 2.4 に示した。すなわち、P B P の添加量が少ないほど、その分子量分布は低分子量側 (溶出時間の大きい方) にシフトしており、炭化ケイ素繊維の前駆物質とするためには、低分子量成分を多量に除去しなければならないことは明白である。

また同じ P B P 添加量でも、図 2.5 に示したように、反応温度が分子量分布に大きな影響を及ぼし、低温で合成してポリカルボシランの収率を高めても、炭化ケイ素繊維の前駆物質とするには、やはり、低分子量成分を除去しなければならないことがわかる。図 2.3 に示したプロットにおいて各 P B P 添加量で高温側で急激な収率低下が見られるのは、ゲル化が進行し、溶媒不溶部分が増加するためである。

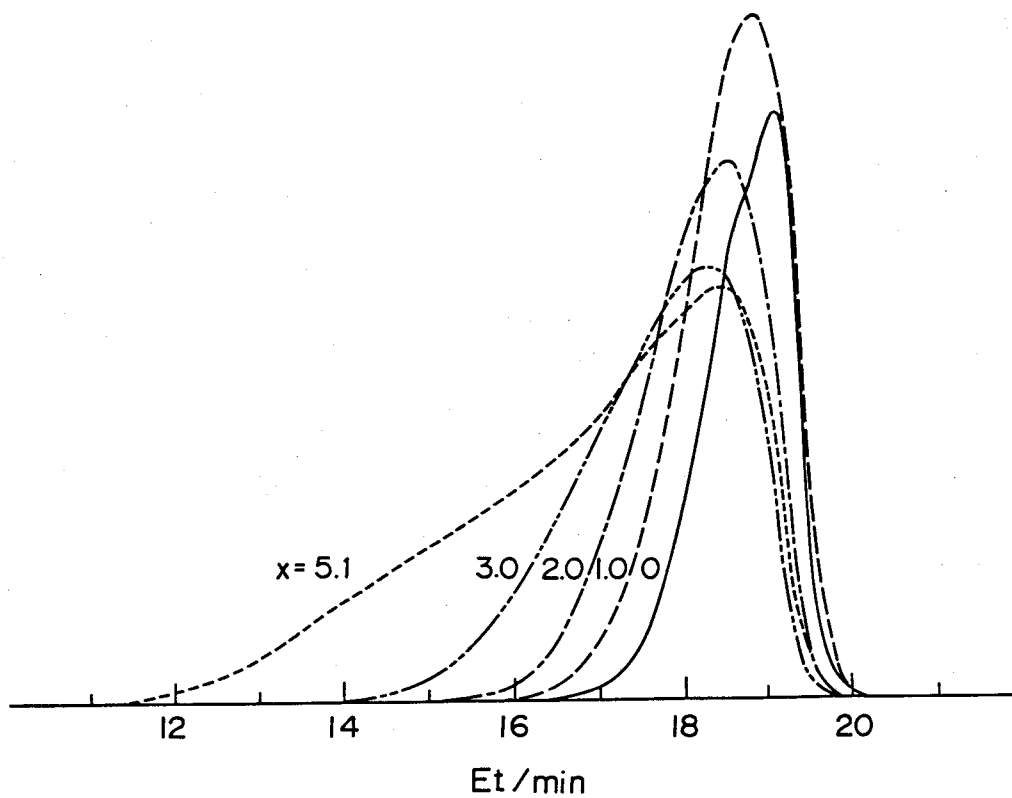


Fig. 2.4 Gel permeation chromatograms of PC-Bx-350 synthesized for 10 h.

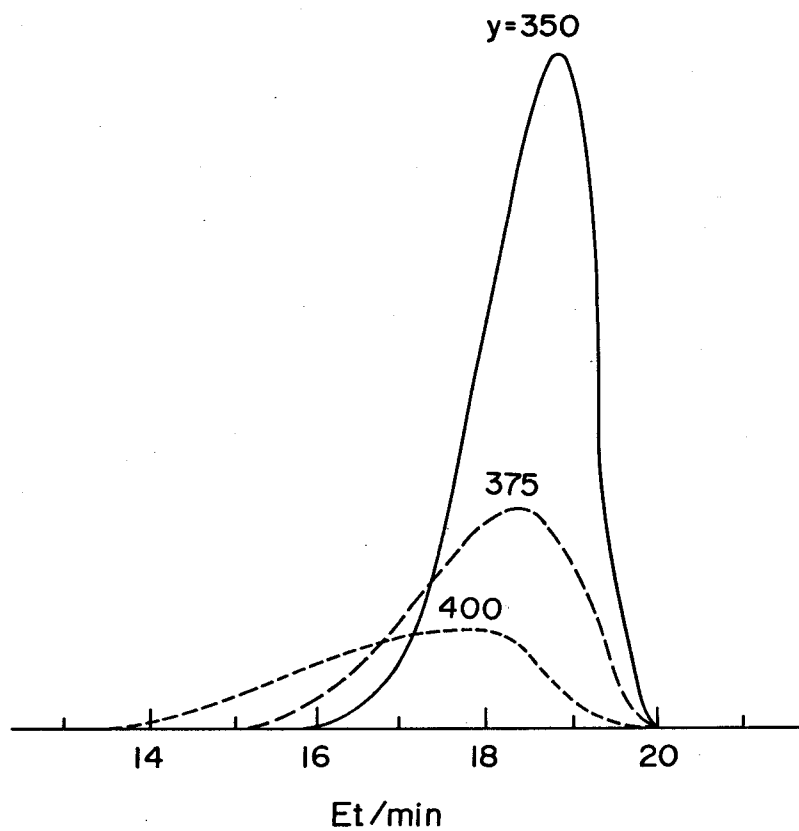


Fig. 2.5 Gel permeation chromatograms of PC-B1.0-y.

このように合成温度を高くすることによってポリカルボシランの分子量を大きくすることは、収率の低下が大きく、ゲル化の危険を伴う。したがって、炭化ケイ素繊維の前駆物質として適したポリカルボシランは、合成時間を10時間とした場合、図2.3の破線付近の合成条件で得られるものである。しかし、合成時間を長くすることにより前駆物質として適したポリカルボシランを得ることも可能である。

すなわち合成温度350℃と、PBPの添加量3.5 wt%の場合に、合成時間と、ポリカルボシランの収率、 \bar{M}_n との関係を求めた。その結果を図2.6に示す。この結果から、合成時間を長くすることにより、比較的ゆっくりと \bar{M}_n を増加させ、収率の低下を小さく抑えることができることがわかった。

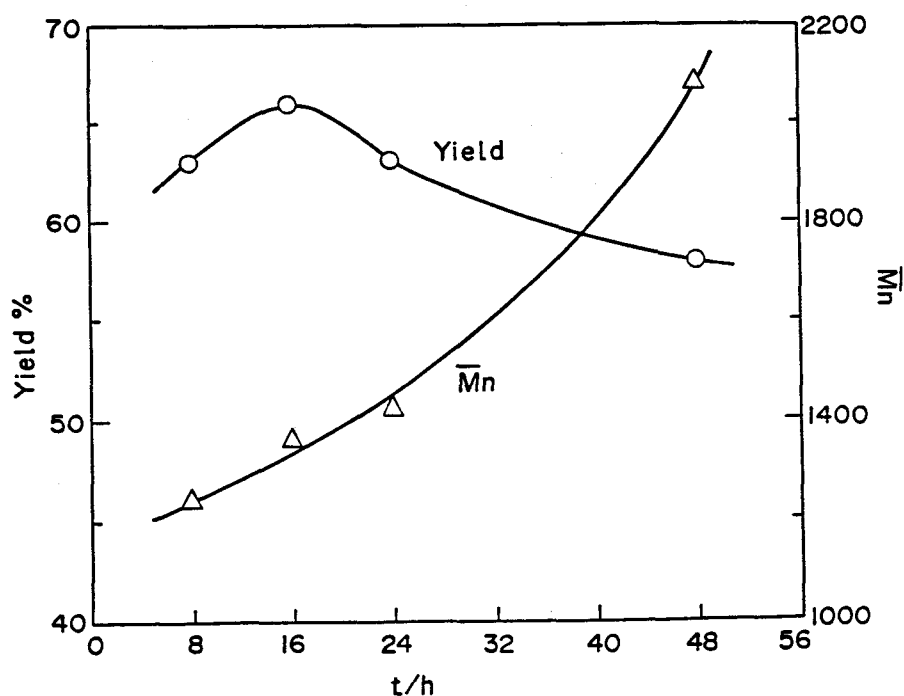


Fig. 2.6 The yield(○) and \bar{M}_n (△) vs. reaction time in PC.

(2) ポリカルボシランの特性

最初にも述べたように、炭化ケイ素繊維の前駆物質としてポリカルボシランを用いる場合、紡糸した繊維を空气中低温で加熱して酸化する不融化処理が必要である。この過程で繊維中に導入された酸素は炭化ケイ素繊維の強度を低下させることが示唆されている¹⁷⁾。したがってポリカルボシランと酸素との反応性を検討することは、ポリカルボシランの保存や、紡糸後のポリカルボシラン繊維の取扱いに関する知見を得るうえでも重要である。

図2.7にPC-B5.1-350の40℃での酸化処理前後の赤外吸収スペクトルを示す。1720 cm^{-1} (C=O伸縮振動)の吸収が観測され、しかも1000~1100 cm^{-1} (Si-O-Si またはSi-O-CのSi-O伸縮振動)に強い吸収の生成が認められ、明らかに酸化が起きていることがわかる。また2100 cm^{-1} (Si-H伸縮振動)のピークの減少が顕著である。酸化処理後のポリカルボシランのゲル浸透クロマトグラムは分子量の増加を示し、また反応温度が低いポリカルボシランほどその傾向が大きく、ゲル化も観測され、酸素によるポリカルボシラン分子間の橋かけが起きていることは明らかである。

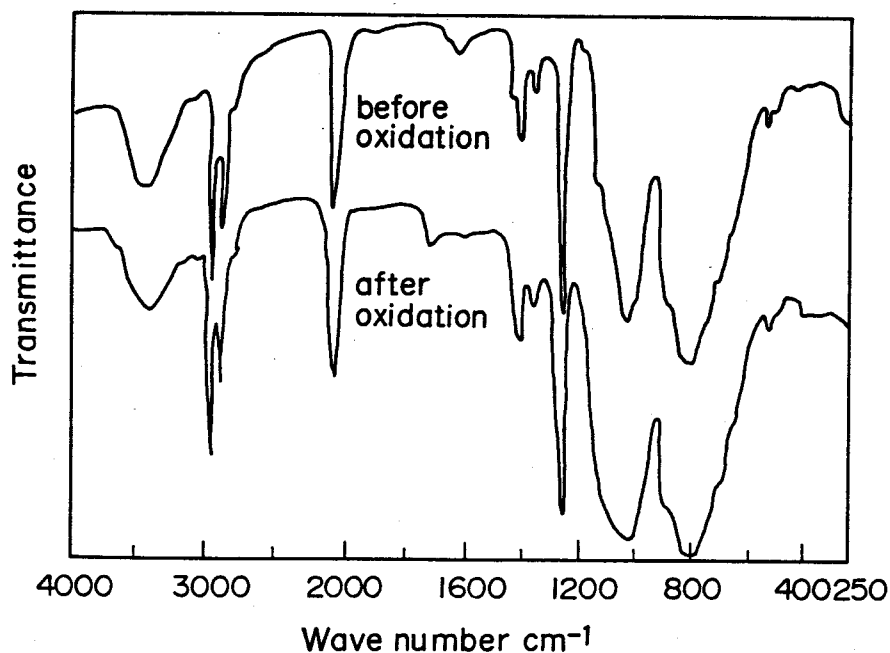


Fig. 2.7 Infrared spectra of PC-B5.1-350 before and after oxidation.

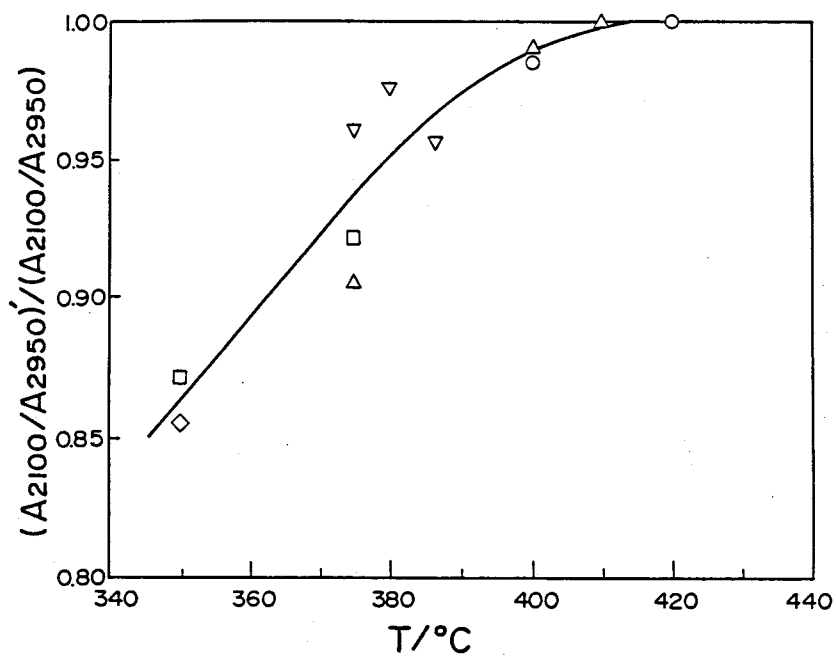


Fig. 2.8 The ratio of $(A_{2100}/A_{2950})'$ after oxidation to (A_{2100}/A_{2950}) before oxidation in IR spectra vs. the reaction temperature (T); ○ PC, △ PC-B1.0, ▽ PC-B2.0, ◇ PC-B3.0, □ PC-B5.1.

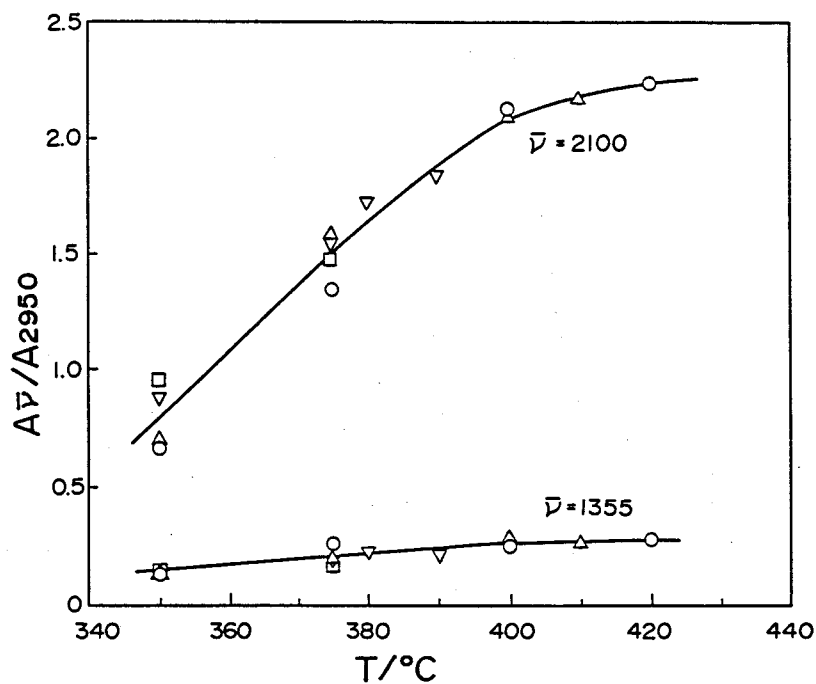


Fig. 2.9 A_{2100}/A_{2950} and A_{1355}/A_{2950} in the IR spectrum vs. the reaction temperature; ○ PC, △ PC-B1.0, ▽ PC-B2.0, ◇ PC-B3.0, □ PC-B5.1.

ポリカルボシランの酸化と合成条件の関係を検討するためには、IRスペクトルにおいて、酸化によるピーク強度の変化が大きい 2100cm^{-1} のピークに注目し、比較的ピーク強度の変化の小さい 2950cm^{-1} (C-H伸縮振動)の吸光度 A_{2950} に対する吸光度 A_{2100} の比の変化を調べた。図2.8に酸化前の (A_{2100}/A_{2950}) に対する酸化後の $(A_{2100}/A_{2950})'$ の比を、ポリカルボシランの反応温度に対してプロットした結果を示す。この結果は、反応温度が低いポリカルボシランほど、Si-H結合の減少率が大きいことがわかる。Si-H結合数の減少を定量的に表すことはできないが、図2.8は、反応温度が約 410°C 以上では、この酸化がほとんど起こらないことを示している。すなわち、ポリカルボシラン中のSi-H結合の酸化に対する安定性は、その合成の反応温度と密接な関係があることを示唆している。

そこで、反応温度の相違によるポリカルボシランの構造の差を検討するために、ポリジメチルシランのポリカルボシランへの転換の程度を示す A_{2100}/A_{2950} と A_{1355}/A_{2950} の値¹⁸⁾を各ポリカルボシランに対して計算した値を図2.9に示した。両者ともポリカルボシランの反応温度の上昇とともに増加し、約 410°C で一定値に近づいている。これは、図2.8でポリカルボシランが酸素とほとんど反応しなくなることと一致しているようにみえる。これらの結果より、ポリカルボシランは A_{2100}/A_{2950} と A_{1355}/A_{2950} が大きいほど、すなわち、カルボシランへの転換率が大きいほど、酸化に対して安定であることがわかる。ポリジメチルシランからポリカルボシランへの転換率がほぼ100%である密閉高圧下 470°C で合成したポリカルボシランの A_{2100}/A_{2950} と A_{1355}/A_{2950} の値は各々約2.5と0.3であり¹⁸⁾、図2.9の 410°C 以上での値はこれに近いが、未だ転換率が100%には至っていない。ポリカルボシラン合成の反応温度が低い場合、ポリマー中にはより多くポリシラン骨格($\equiv\text{Si-Si}\equiv$)が残存し、このポリシラン骨格の近傍が、特に酸化性が高いことが明らかにされている¹⁸⁾。

(3) 炭化ケイ素繊維の特性

表2.5に用いたポリカルボシランと得られた炭化ケイ素繊維の製造条件と特性を示す。これらのポリカルボシランは図2.3で説明した、各ポリカルボシランの生成反応温度での最高収率の点を結んだ領域近傍のものを選定した。これら以外のポリカルボシランは分子量が高すぎて紡糸性が悪いか、不融化工程において、融解する傾向にあった。不融化的際に導入された酸素量と強度との関係を知るために、 $\Delta W/W$ に対する炭化ケイ素繊維の引張強さと引張弾性率の変化を図2.10に示した。引張強さの $\Delta W/W$ に対する依存性は小さいが、引張弾性率は明らかに $\Delta W/W$ の増加に伴い低下する。これは炭化ケイ素繊維中に酸化物の割合が増加するためである。

Table 2.5 Conditions of synthesis and properties of SiC fibers

PC	Melt-spinning temperature T _m / °C	Curing temperature T _c / °C	$\Delta W/W$	Diameter D/ μ m	Tensile strength σ /GPa	Young's modulus E /GPa
PC-B1.0-400	275	140	0.067	11.9	1.27	174
		152	0.079	12.1	1.95	165
		160	0.101	11.9	2.20	159
		170	0.125	13.1	1.55	137
PC-B2.0-375	225	120	0.092	+	+	+
		130	0.110	11.9	1.21	160
		140	0.131	12.1	1.86	153
PC-B3.0-350	230	120	0.135	+	+	+
		130	0.140	13.5	0.92	132
		140	0.161	15.6	1.80	78
PC-B5.1-350	240	100	0.096	+	+	+
		110	0.126	13.1	1.66	120
		150	0.186	11.5	0.94	71

+ PC fibers were not cured by these curing conditions.

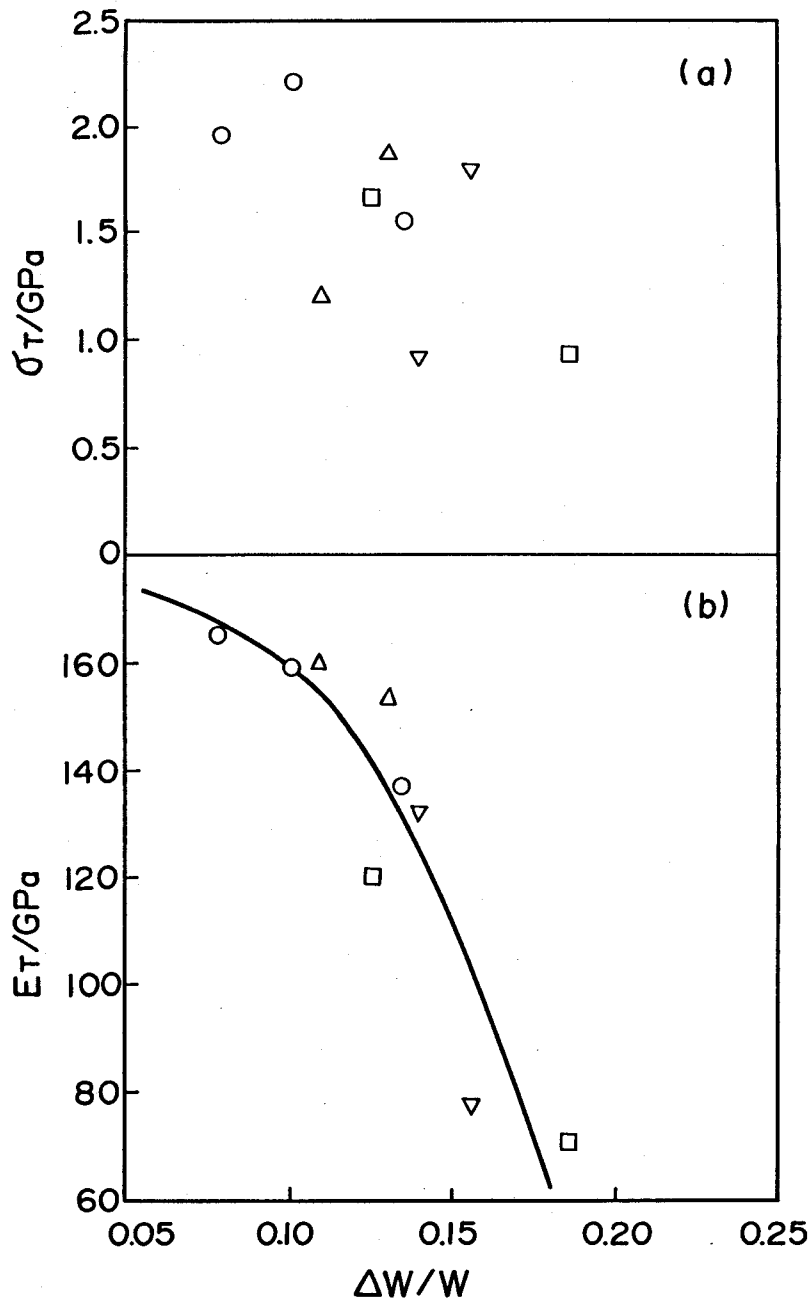


Fig. 2.10 (a) Tensile strength(σ_T) and (b) Young's modulus (E_T) of SiC fiber vs. the $\Delta W/W$ in curing process; \circ PC-B1.0-400, \triangle PC-B2.0-375, ∇ PC-B3.0-350, \square PC-B5.1-350.

次に前駆物質として用いたポリカルボシランについて注目してみる。

図 2.11 に P B P の添加量 (wt%) と引張強さ、引張弾性率の関係を示す。

図 2.11 の (b) から明らかなように、炭化ケイ素繊維の弾性率は P B P の添加量が増大するにしたがって低下している。図 2.11 の (a) に示すように引張強さにも若干、同様な傾向が認められる。この傾向は前述の通り本質的には繊維中の酸化物の割合が増加するためであるが、P B P の添加量が増加するにしたがって、得られたポリカルボシランは酸化されやすくなるとともに、不融化されにくくなることである。

図 2.12 に不融化処理の保持温度に対する各ポリカルボシランの $\Delta W/W$ の変化を示した。図中で点線で示した領域は不融化ができない領域で、焼成の際融解してしまう。この不融化不能となる $\Delta W/W$ の領域は P B P の添加量が増大するとともに上昇している。したがって P B P の添加量を増加するほど酸化物を多く含む機械特性の低い炭化ケイ素繊維しか得られないことを示している。重合の際、P B P の添加量を増加するにしたがってポリカルボシランは低温で高分子化がするため、炭化ケイ素繊維の前駆物質として必要な適度の分子量の重合体を得るためには低温で重合しなければならない。その結果、ポリシラン結合からカルボシラン結合への転位が不十分となり、酸化されやすくなるのである。したがって P B P の添加によって合成されたポリカルボシランは、本質的に炭化ケイ素繊維の特性を低下させる。

これらの結果は、炭化ケイ素繊維の前駆物質としてのポリカルボシランを得るためには、その合成温度をできるだけ高くする必要があることを示唆している。しかし図 2.3 でも示したように、常圧下における高温でのポリカルボシランの合成は、その収率が低下することが欠点であり、さらに高い収率で合成を行うことが課題として残される。

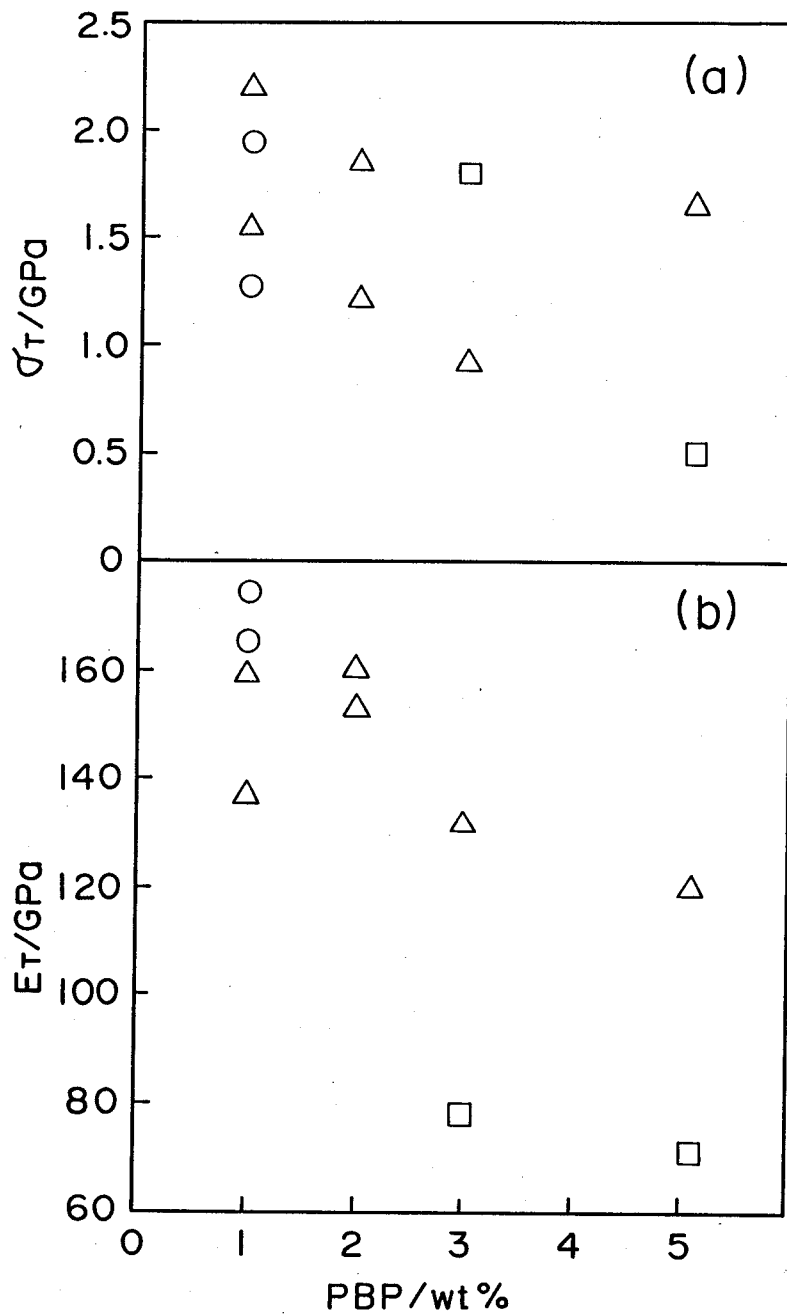


Fig. 2.11 (a) Tensile strength(σ_T) and (b) tensile modulus (E_T) of SiC fiber vs. the addition(wt%) of PBP in the synthesis of polycarbosilane; ○ PC-B1.0-400, △ PC-B2.0-375, ▽ PC-B3.0-350, □ PC-B5.1-350.

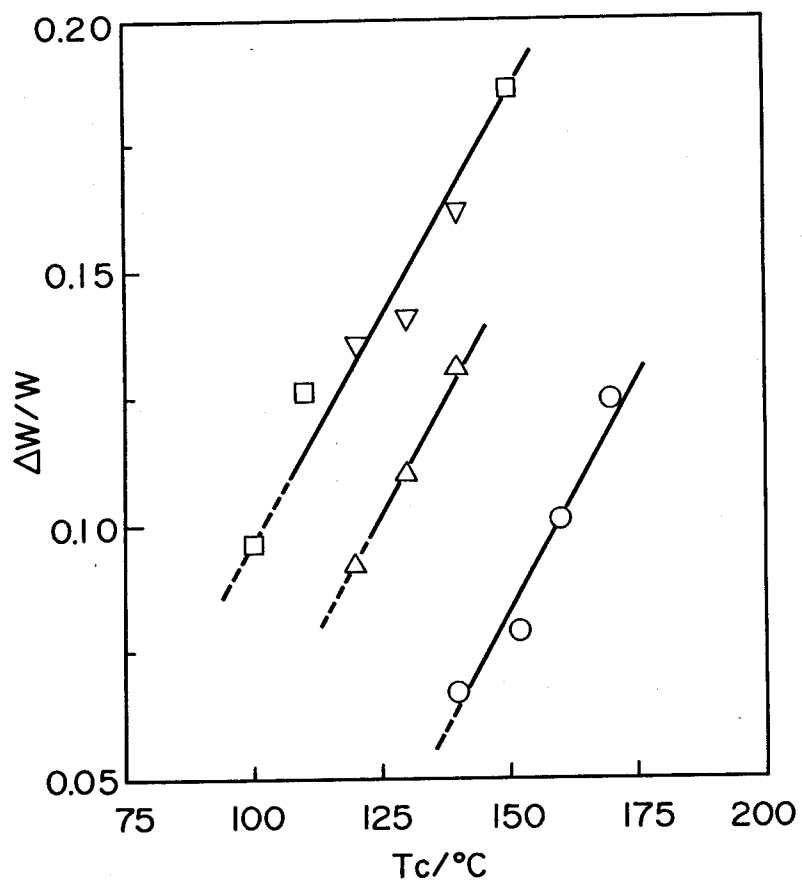


Fig. 2.12 $\Delta W/W$ in curing process vs. curing temperature(T_c);

○ PC-B1.0-400, △ PC-B2.0-375, ▽ PC-B3.0-350,

□ PC-B5.1-350.

2.5 定圧下でのポリカルボシランの合成

工業的に適したポリカルボシランの合成法を開発するために、常圧下での熱分解反応を2.4項で述べたが、ポリボロジフェニルシロキサン (PBP) 添加によって合成した高収率で得られるポリカルボシランは炭化ケイ素繊維の特性を低下させるため、前駆物質としては不適であった。そこで、この知見に基づき触媒などの添加なしで、常圧または工業的に装置のコストがあまり変わらない 10kg cm^{-2} (ゲージ圧) 以下の低圧での重合法の開発を目標として検討を行った。

すなわち常圧法で副生する多量の低分子の液状ポリシランとガス成分をガスクロマトグラフおよびガスクロマトグラフ-マススペクトル (GC-MS) によりその成分を検討した。そして液状ポリシランをオートクレーブを用いた密閉高圧下で再熱処理しポリカルボシランへの転換の状況を検討した。さらにこの知見を基に生成ガスを一部放出させることにより重合圧力を一定圧に保つ方法を見だし、定圧条件下でのポリカルボシランの合成反応を試みた。

2.5.1 実験方法

(1) 常圧、窒素気流下でのポリジメチルシランの熱分解反応

かきませ機および水冷の冷却管を取り付けた2ℓの石英ガラス製反応器 (直径16cm、長さ17cm) にポリジメチルシランを500g入れ、石英ガラス製マントルヒーターで図2.13に示すような室温から最高温度450℃までの昇温時間を20時間、最高温度での保持を8~10時間とする条件で合成反応を行った。その際留出した留分はすべて500 mlのフラスコで分取した。反応生成物はキシレンに溶解し、濾過、脱溶媒後、3 mmHgの減圧下で340℃、1時間の減圧蒸留を行って、低沸点分を除去し、残留物として淡黄色固体のポリカルボシランを得た。得られたポリカルボシランについては、ゲル浸透クロマトグラフによる分子量分布を2.3.2項に示した方法で測定した。ただしこの場合検知器として示差屈折計のほかに、254 nmの紫外線光度計による測定も行った。また液状留分およびガス成分については赤外スペクトルを測定し、ガス

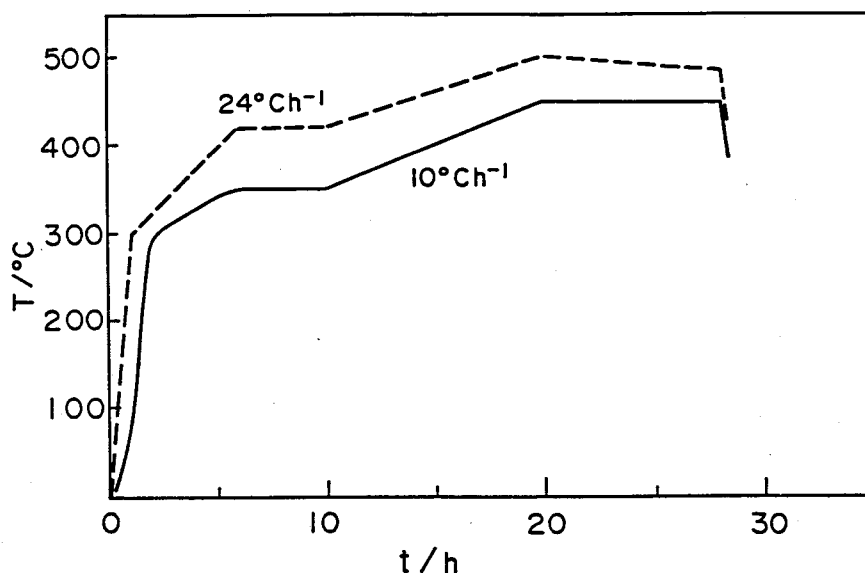


Fig. 2.13 Reaction temperature curve vs. reaction time on the thermal reaction of polydimethylsilane in nitrogen gas flow.

————; The temperature of the reactant in the reaction vessel.

-----; The temperature of the mantle heater. The temperature of the mantle heater(0-10h) and of the reactant(10-28h) was controlled with a program controller.

クロマトグラフでその成分を分離するとともに主要な成分についてはマススペクトルで分子量を測定した。

(2) 液状留分 (液状ポリシラン) の密閉加圧下での熱処理

(1)で得られた液状留分約220gを内容積1ℓのステンレス製オートクレーブ (耐圧100 kgcm⁻²G、かきませ機付き) に入れ、130℃から最高温度まで15°C/h⁻¹の昇温速度で昇温し、最高温度370、380、390、400、410℃で各々8時間保持し反応させた。反応終了後冷却すると、強粘液が得られた。この強粘液についてもゲル浸透クロマトフにより分子量分布を測定した。

(3) 液状留分の定圧下での熱処理

(1)で得られた液状留分約220gを1ℓオートクレーブで(2)と同様な昇温条件で、最高温度400 および410 °C、圧力10kgcm⁻²の定圧条件で熱処理を行った。ここで10kgcm⁻²の定圧は、オートクレーブに圧力調整弁(テスコム製No.1623、最高圧力250psi)を取り付け、過剰の発生ガスを系外へ放出させることにより保持した。この生成物も(2)と同様にゲル浸透クロマトフを測定した。

(4) 定圧下でのポリジメチルシランの熱分解反応

(3)で述べた保圧弁を取付けた1ℓオートクレーブにポリジメチルシランを300g入れ、室温から最高温度450 および460 °Cまで17時間で昇温させ、最高温度での保持時間13~15時間、圧力は5、10および15kgcm⁻²の定圧で重合反応を行わせた。得られた生成物は減圧蒸留を行ってポリカルボシランと留分(LPCS)を得た。次に前回の反応で得られた留分(LPCS)20~30gをポリジメチルシラン300gと混合し、5kgcm⁻²の定圧で重合を行った。これを4回繰り返し各々のロットで得られたポリカルボシランの収率、融点、ゲル浸透クロマトグラフを測定した。

(5) 繊維化試験

(4)で得られたポリカルボシランについて繊維化試験を行った。ポリカルボシランの粉末を図2.14に示すような耐熱ガラス製のガラス管紡糸装置で、溶融紡糸し、次に熱風循環型の乾燥機で100 °Cから最高温度170~180 °Cまで10°C h⁻¹で昇温させ、最高温度で1時間保持して不融化し、さらに窒素気流中、100 °C h⁻¹の昇温速度で最高温度1250°Cまで昇温させ、1時間保持して焼成し、炭化ケイ素繊維を得た。得られた炭化ケイ素繊維は2.4.1(2)項に述べた方法で引張強さ、引張弾性率、および酸素含有量を測定した。

(6) 測定法

液状留分のGC-MS法による測定は、日立M80型を用い、カラムOV-101 25mℓ、分析温度100~250 °C、昇温速度5°C min⁻¹、注入量0.4 μℓ、イオン化方式は電子衝撃式(E·I)、荷電圧70eVで測定した。

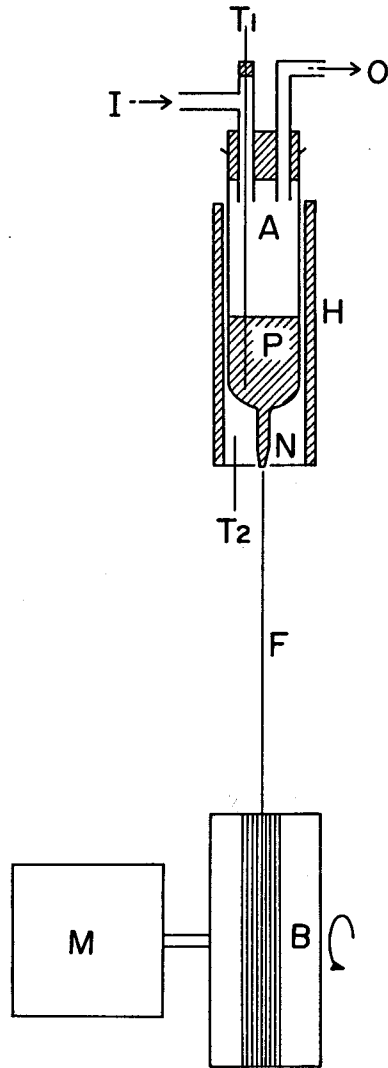


Fig. 2.14 The glass cell spinning machine

A; Glass cell, B; Bobbin, P; Molten polycarbosilane.
 N; Nozzle, F; Polycarbosilane filament,
 H; Heater, I; Nitrogen gas inlet.
 O; Nitrogen gas outlet, T_1 , T_2 ; Thermocouples.
 M; Motor.

赤外吸収スペクトルの測定は、液状留分は四塩化炭素溶媒、ガス成分はガスセルで行った。

2.5.2 実験結果および考察

(1) ポリジメチルシランの常圧熱分解反応で生成する留分の分析

常圧窒素気流下でのポリジメチルシランの熱分解反応の結果を表 2.6 に示す。

ポリカルボシランの収率は33~36%と低く、液状留分 (LPS) が43~50%と多量に副生した。生成したポリカルボシランの数平均分子量は、ほぼ同様な温度条件の高圧下の重合で得られたものと同等であった。常圧反応でポリカルボシランの収率を向上させるためには、多量に副生した液状留分をポリカルボシランに転換する必要がある。そこでまず、この留分の性状およびその成分をゲル浸透クロマトグラフ、赤外吸収スペクトル、GC-MS を用いて調べた。また、この反応に関連のあるガス成分についても赤外吸収分析を行った。

Table 2.6 Conditions of synthesis relating to yields and molecular weights of polycarbosilanes.

No.	Reaction temperature T/°C	Reaction time t/h	Yield/wt%			GPC Mn
			PCS	LPCS ^{a)}	LPS ^{b)}	
AT-01	450	8	32.9	4.9	45.6	1366
AT-02	450	10	35.9	3.9	43.0	1319
AT-03	455	12	33.1	4.4	50.0	1368
HP-02	458	5.7	48.3	25.0	-	1350

a) LPCS indicates the distillate which was obtained from the polycarbosilane mixture by a vacuum distillation.

b) LPS indicates the fraction which was obtained during the reaction.

図2.15にポリカルボシランおよび液状留分（以下LPS と記す）のゲル浸透クロマトグラムを示す。

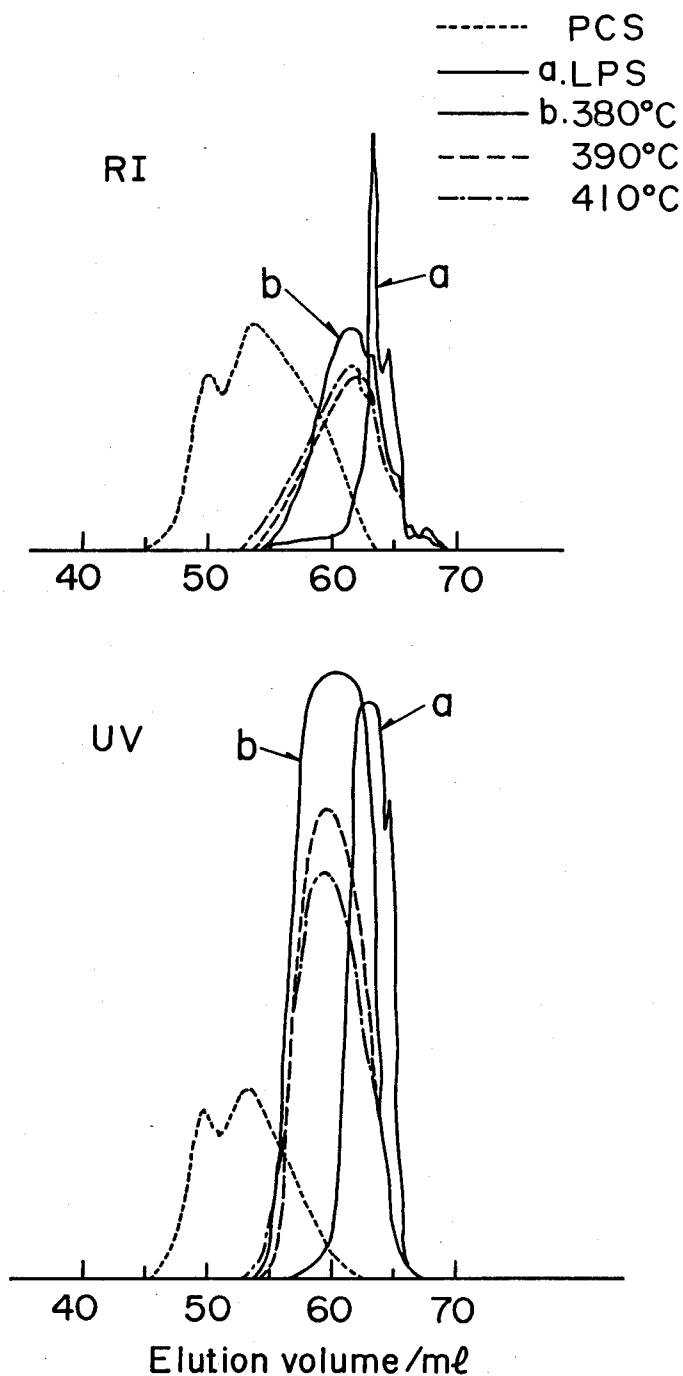


Fig. 2.15 Gel permeation chromatograms of;
 polycarbosilane, —— a LPS,
 —— b LPSH after heat treatment at 380°C,
 - - - - LPSH after heat treatment at 390°C,
 - · - · - LPSH after heat treatment at 410°C.

LPS は溶出量60mℓ以上に分布している。ゲル浸透クロマトグラフではこの領域での分子量は誤差が大きいため論じられないが、分子量はポリカルボシランに比べ著しく低く約400以下であると推定される。また紫外吸収光度計 (UV) でのピークは異常に高くなっている。紫外線領域に大きな吸収をもつのはSi-Si 結合をもつ有機ケイ素化合物の特徴であり¹⁵⁾、LPS はポリジメチルシランと同様にSi-Si 結合をもっていることを示している。次にLPS の赤外吸収スペクトルを図2.16(a)に示す。LPS の赤外吸収スペクトルはポリジメチルシラン (図2.1(a)参照) と比べ2950、2900、1400、1260、830 cm^{-1} の吸収ピークは同じであるが、最も異なるのはポリジメチルシランにはない2100 cm^{-1} にSi-H結合の伸縮振動の強いピークをもつことである。このことからLPS はSi-H結合をもった低分子量ポリシランと推定される。

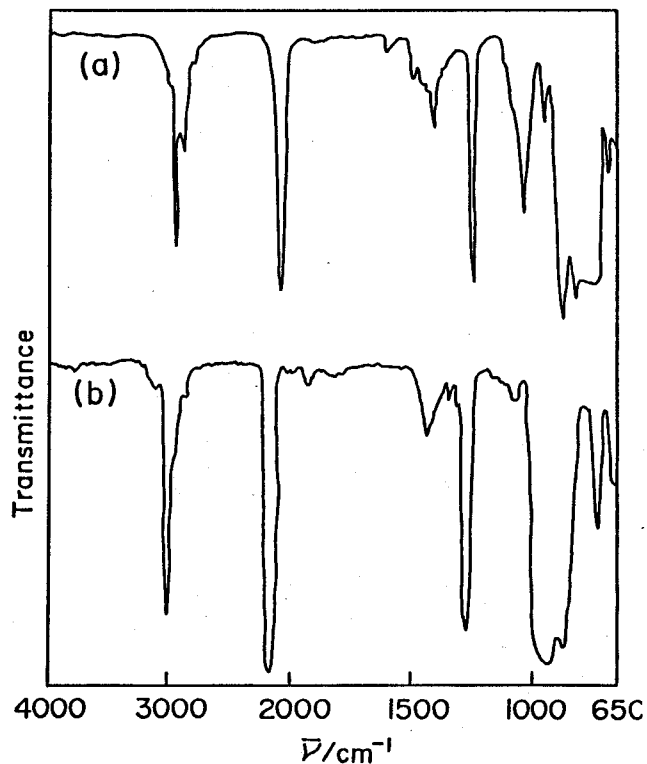


Fig. 2.16 IR spectrum (a) LPS and (b) gas mixture which were obtained from polydimethylsilane through the thermal decomposition.

図2.17にLPSのガスクロマトグラフチャートを示す。この図からLPSの成分を大別すると5つの成分に区別される。これら5区分の主要ピークについてのマススペクトルチャートを図2.18に示す。このデータを解析し赤外吸収分析の結果も加味してLPSの主要成分の構造式を推定した結果を表2.7に示す。この結果ガスクロマトグラフで分別されたLPSの5区分の成分は各々Si数が2～6で両端にSi-H結合をもつ鎖状ポリジメチルシランと推定される。またSi数が4から6のジメチルシランでは分子イオンピークのm/e値からみて環状ポリシランが存在する可能性も考えられる。

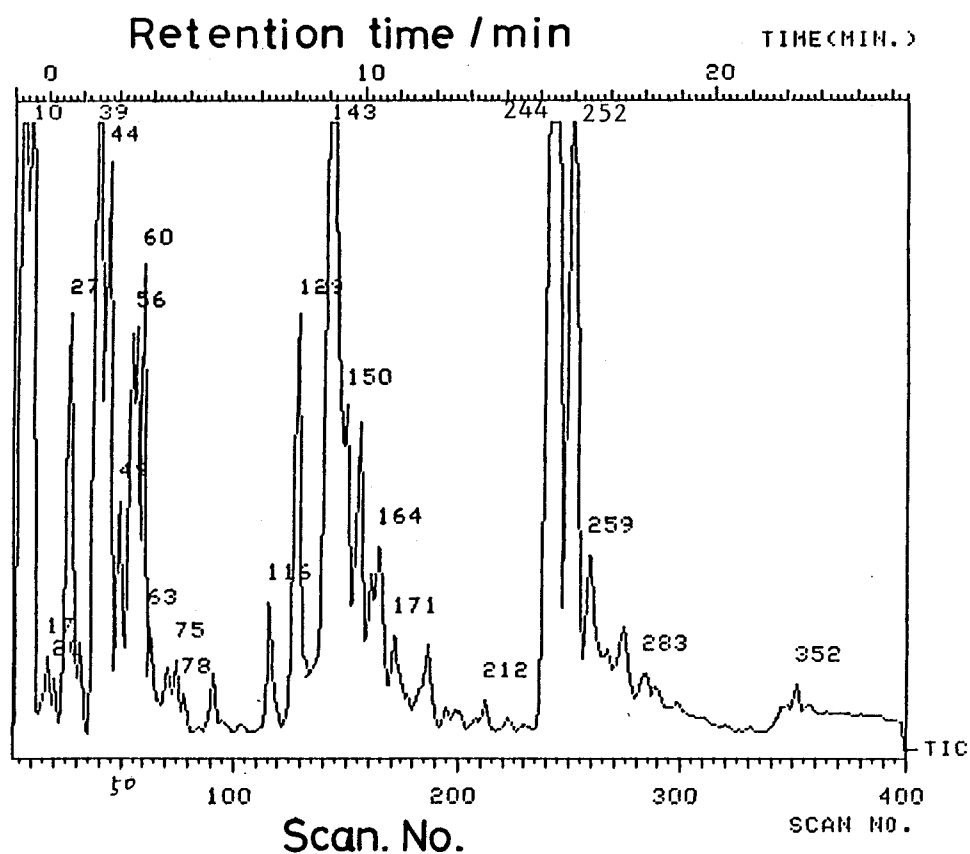
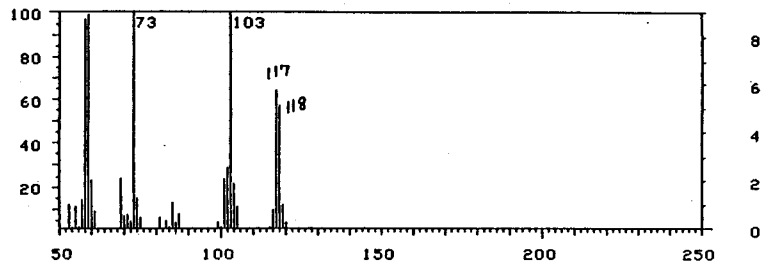
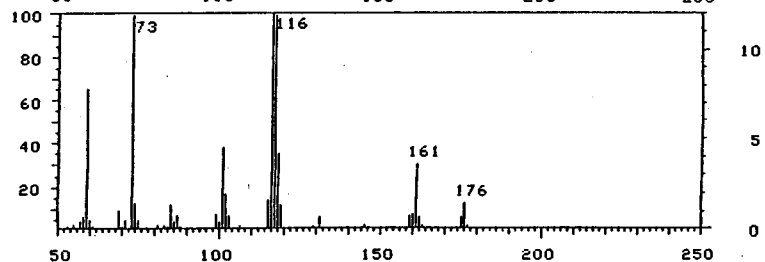


Fig. 2.17 Gas chromatographic trace of LPS.

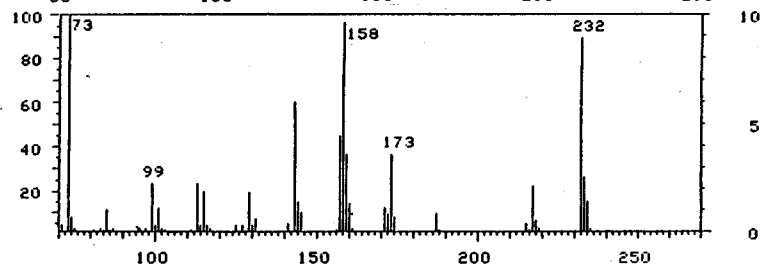
Scan.
No. 10



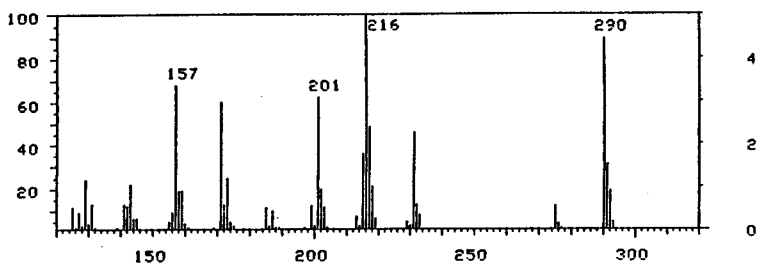
No. 39



No. 143



No. 244



No. 20
— 352

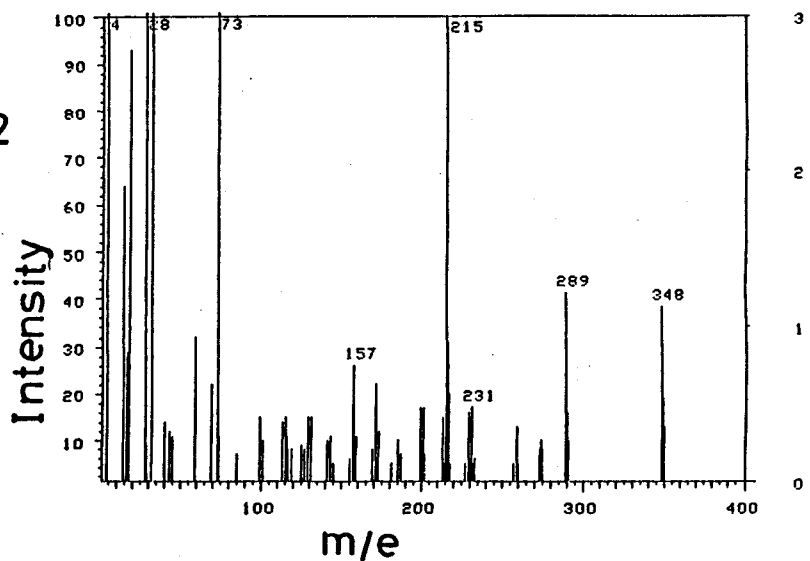
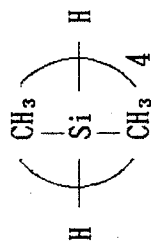


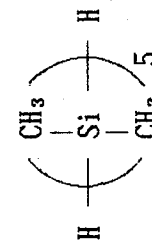
Fig. 2.18 The m/e chart of the fractions from LPS in mass spectrometry.

Table 2.7 The value of m/e, molecular weight and the estimated structural formula of LPS on the GC-MS analysis

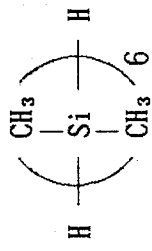
Scan No.	m/e	Molecular weight	The estimated structural formula
10	117	118	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} - \text{Si} - \text{Si} - \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $
39	176	176	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} - \text{Si} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
143	232 or 234	232 or 234	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \text{Si} - \text{Si} (\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2 \text{Si} - \text{Si} (\text{CH}_3)_2 \end{array} $
244	290 or 292	290 or 292	$ \begin{array}{c} \text{Si} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}_3)_2 \text{Si} \quad \text{Si} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2 \text{Si} - \text{Si} (\text{CH}_3)_2 \end{array} $
352	348 or 350	348 or 350	$ \begin{array}{c} \text{Si} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}_3)_2 \text{Si} \quad \text{Si} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2 \text{Si} \quad \text{Si} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si} (\text{CH}_3)_2 \end{array} $



or



or



or

副生したガス成分の赤外吸収スペクトルを図 2.16(b)に示した。若干高波数側にシフトしているが、LPS と同様に 3000cm^{-1} (C-H 伸縮振動)、 2150cm^{-1} (Si-H伸縮振動)、 1260cm^{-1} (Si-CH₃変角振動) が認められる。したがって先のLPS がSi数 2 個以上のメチルシランであること、および沸点などを考慮すると、副生ガスの主成分はモノシランであり、ジメチルシラン [(CH₃)₂SiH₂] またはトリメチルシラン [(CH₃)₃SiH] であると推定される。また熱分解により水素も含まれていると考えられる。

(2) 液状留分 (LPS) の再熱処理

LPS をポリカルボシランへ転換しポリカルボシランの収率を向上させる目的で、まずオートクレーブを用いてLPS の密閉加圧下での再熱処理を行った。次に工業的に適したポリカルボシランの製造法との観点から、低圧における反応を検討した。しかしこの反応の場合、熱分解によりガスが発生するため、反応圧を一定圧で保持するためには過剰なガス成分を系外に放出する必要がある。(1)項で述べたようにポリジメチルシランの熱分解にともなう発生ガスはモノシランあるいは水素ガスと推定され、これらはポリカルボシランへの転換が困難と考えられるため、系外へ放出してもポリカルボシランの収率には直接影響を及ぼさないと考えた。そこで過剰のガスを系外へ放出することにより一定圧を保つ方法を採用し、LPS の再熱処理反応を行った。圧力は工業的な製造時の法規制などを考慮し、まず 10kg cm^{-2} で行った。

表 2.8 にLPS の熱処理条件と反応生成物 (以下LPSHと呼ぶ) の収率および平均分子量を示す。また図 2.15には密閉高圧反応で生成したLPSHのゲル浸透クロマトグラムを示した。密閉高圧下の反応で生成したものの分子量は550 ~580 とLPS に比べ明らかに増大している。しかし反応温度370 ~410 °Cの間では温度により分子量はほとんど変化していない。図 2.15のUV吸収のゲル浸透クロマトグラムから、反応温度が上昇するにしたがって、UV吸収のピーク高さは減少する傾向にあり、Si-Si 結合が減少しSi-CH₂結合への転位が進んでいると考えられる。

Table 2.8 Conditions of the thermal reaction on LPS relating to yields and molecular weights of LPSH^{a)}

No.	Reaction conditions				
	Temperature T/°C	Time t/h	Pressure p/kgcm ⁻² G	Yield/% (LPSH/LPS)	Mn (LPSH)
LPH-01	370	8	max.26	84.8	552
LPH-02	380	8	max.43	86.8	555
LPH-03	390	8	max.63	79.2	573
LPH-04	400	8	max.63	85.4	553
LPH-05	410	8	max.65	84.5	579
LPH-01	400	8	10	71.1	669
LPH-02	405	8	10	71.5	647
LPH-03	410	8	10	70.2	654

a) LPSH indicates the materials which was obtained from LPS through the thermal reaction.

一方定圧反応で得られたLPSHは、同一温度条件でも、密閉高圧下に比べ分子量は高い。また図2.19に示したようにゲル浸透クロマトグラムにおけるUV吸収ピークは、定圧の場合、密閉高圧下より低く、定圧条件の方がポリシラン結合への転位が進んでいることを意味している。

LPSの熱処理反応の際、高温状態のオートクレーブ中ではポリシランとポリカルボシラン、熱分解ガスが共存し、低分子化合物と高分子化合物などが複雑な平衡状態で存在していると考えられる。定圧下でのこの知見は、水素、モノシランなどの分解ガス成分を系外へ放出したほうが、上記平衡状態をポリカルボシランが生成する方向へ移動させることができることを示していると考えられる。

以上の結果からLPSを再熱処理する場合、密閉高圧条件より定圧条件のほうがポリカルボシランへの転換が有利であることがわかった。また定圧条件の方が圧力を低くできるため、工業生産する際の設備コスト面でも有利である。

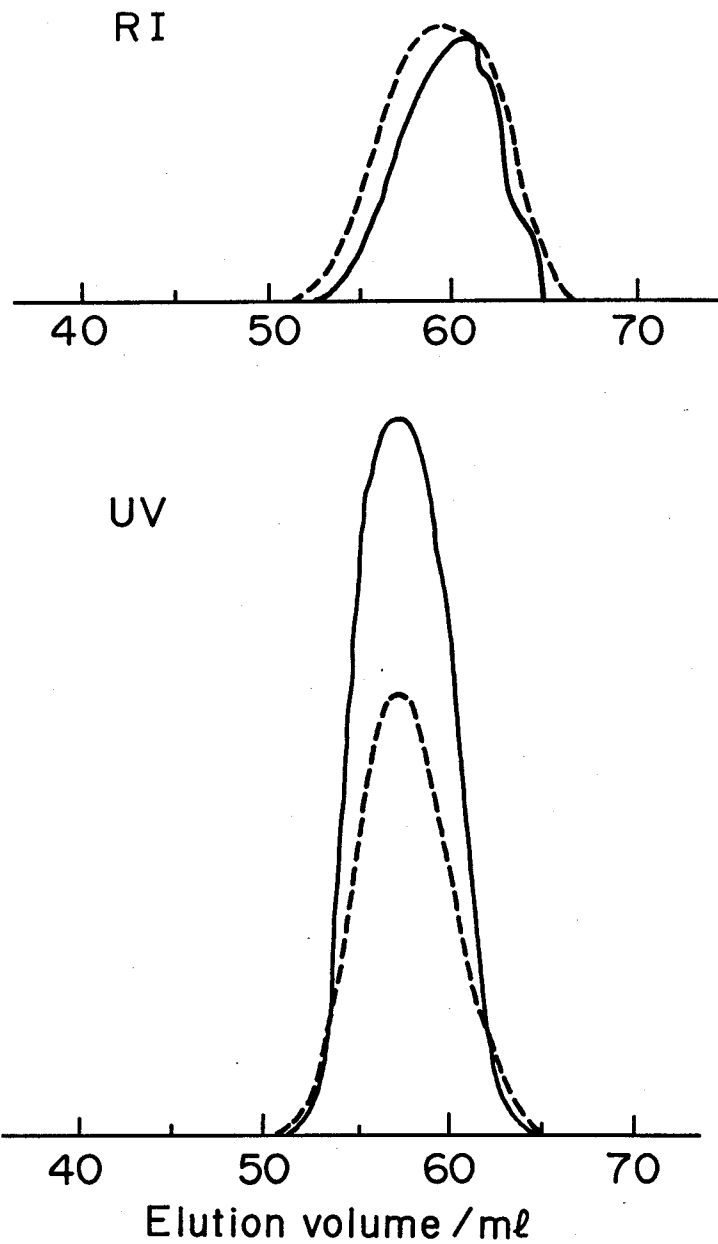


Fig. 2.19 Gel permeation chromatograms of;

- LPSH after heat treatment at 400°C by the closed process,
- LPSH after heat treatment at 400°C by the fixed pressure process.

(3) 定圧下でのポリジメチルシランの熱分解反応

(2)項で述べた定圧下でのLPSの熱処理で得られた知見から、定圧下でのポリジメチルシランの熱分解反応を試みた。反応条件および収率、得られたポリカルボシランの特性を表2.9に示す。

反応の結果ポリカルボシランの収率は何れも約57%と密閉高圧法、常圧法に比べ高収率であった。定圧法で注目すべきことはLPSがごく少量しか生成しないということである。これはポリジメチルシランの熱分解により多量に発生したLPSがポリカルボシランと低分子ガスにほとんど転換されたことを示している。その結果として収率が向上したのである。この実験での圧力範囲(5~15 kgcm⁻²)では保持圧力がポリカルボシランの収率、融点、分子量

Table 2.9 Conditions of synthesis in the fixed pressure process, relating to yields, mp, molecular weight of polycarbosilane.

No.	Reaction conditions			Yields/%			Properties of PCS		
	T/°C	t/h	p/kgcm ⁻²	PCS	LPCS	LPS	mp/°C	Mn	UV/RI
FP-01	460	15	5	56.6	6.7	3.3	255	1255	0.77
FP-02	460	10	10	57.1	5.3	-	252	1350	0.89
FP-03	460	15	10	57.1	6.4	3.3	248	1270	0.87
FP-04	460	15	15	57.2	7.7	4.5	242	1253	1.05
AT-03	455	12	- a)	33.1	4.4	50.0	256	1368	0.66
HP-02	458	5.7	60	48.3	20.0	-	195	1350	1.20

a) 1 atm, nitrogen gas flow.

に影響は与えていないが、ゲル浸透クロマトグラムのUV/RIの値は、保持圧が上昇するほど増大している。表2.9には比較例として常圧重合と密閉高压重合の値も示したが、UV/RIは、反応温度が同じ場合、反応圧力が高いほど増大していることがわかる。UV/RIが小さいほど残留Si-Si結合が少なく、カルボシラン結合への転換が進んでいると考えられるため、この点においても定圧法は密閉高压法に比べて有利である。以上から定圧法の圧力は工業生産でも有利な $5 \text{ kg cm}^{-2} \text{G}$ を標準条件として設定した。

次にさらにポリカルボシランの収率を上げるため、重合反応生成物の減圧蒸留の際留出する低分子量ポリカルボシラン(LPCS)も再熱処理し、ポリカルボシランへ転換する方法を試みた。定圧重合反応の際副生するLPCSは約7%であるが、このLPCSを次の重合ロットで原料ポリジメチルシランに添加し、 5 kg cm^{-2} の定圧で重合を行った。これを4回繰り返した結果を表2.10に示す。

LPCSを添加して重合した結果、ポリジメチルシランの投入量に対するポリカルボシランの収率は4ロット平均で約61%まで向上した。重合温度はLPCSを添加した場合、平均分子量1300のポリカルボシランを得るためには、添加しない場合に比べて10℃上げる必要があった。これはLPCSがポリシランに比べ熱に対して安定なため、重合度を上げるためにはLPSを用いた場合より高い温度をかける必要があるためと考えられる。この反応では、投入したLPCS

Table 2.10 Conditions of synthesis (addition of LPCS, fixed pressure), relating to yields, mp, molecular weight of polycarbosilane.

No.	Reaction conditions			Addition of LPCS %	Yield/%			Properties of PCS		
	t/°C	t/h	p/kgcm ⁻²		PCS	LPCS	LPS	mp/°C	Mn	UV/RI
FP-05	470	8	5	-	55.3	7.3	4.6	250	1311	0.76
FPL-01	470	10	5	7.3	60.9	8.9	4.1	252	1277	0.72
FPL-02	470	10	5	8.8	63.2	7.1	3.7	227	1265	0.70
FPL-03	470	10	5	5.9	59.5	6.7	2.6	245	1348	0.70
FPL-04	470	10	5	6.5	61.8	7.0	3.5	236	1283	0.72

(平均7.1 %) よりも生成したLPCS (平均7.4 %) のほうが若干多くなるため繰り返し反応を続けることに支障はない。ポリカルボシランの特性はLPCSを添加してもほとんど変化はなく、UV/RI は添加しない場合に比べ若干減少しており、炭化ケイ素繊維の前駆物質としては良い傾向にある。

(4) ポリカルボシランの繊維化および炭化ケイ素繊維特性の評価

(3)項で得られたLPCSを添加する定圧重合で得られたポリカルボシランからの炭化ケイ素繊維の特性を確認するため、これらのポリカルボシランの中から試料を選んで、ガラス管紡糸機で熔融紡糸を行って繊維化し、不融化、焼成して炭化ケイ素繊維を製造し、その特性を測定した。比較として密閉高圧重合で得られたポリカルボシランも同時に評価した。繊維化試験の結果を表2.11に示す。

Table 2.11 Conditions of synthesis and properties of the SiC fiber

No.	Melt-Spinning		Curing		Properties of SiC fiber			
	temperature				Diameter	Tensile strength	Young's modulus	Oxygen content
	T _m /°C	T _c /°C	Δw/w	D/μm	σ/GPa	E/GPa	%	
FPL-01	360	170	0.4	- ^{a)}	-	-	5.2	
		175	2.5	10.6	2.68	219	5.6	
		180	3.5	10.8	2.84	208	6.6	
FPL-02	340	170	2.2	- ^{a)}	-	-	4.7	
		175	2.4	- ^{a)}	-	-	4.9	
		180	2.9	11.6	2.45	185	5.9	
FPL-04	355	170	2.9	- ^{a)}	-	-	4.8	
		175	3.0	10.5	2.45	193	5.2	
HP-02	310	170	2.2	- ^{a)}	-	-	5.2	
		175	3.6	10.6	2.28	180	6.9	

a) This sample was melted during heat treatment up to 1250°C in nitrogen atmosphere. So, the mechanical properties of fibers were unable to be measured.

得られた炭化ケイ素繊維の特性はいずれも引張強さ 2 GPa 以上、引張弾性率 180 GPa 以上の良好な機械特性をもち、高圧密閉下の重合品の特性より優れている。

表 2.11 で繊維の特性が得られていない部分は、不融化での酸化反応が不足し、ポリカルボシランの橋かけが不十分なため、焼成時に融解した試料である。ポリカルボシラン繊維が融解しないで焼成できる繊維中の最低酸素量は、ポリカルボシランの特性、構造により大きく影響を受け、カルボシラン構造への転位が進んでいるものほど、この焼成可能な最低酸素量は少なくなることは 2.4.2 (3) 項でも述べた。その意味でこの定圧重合プロセスは焼成可能な最低酸素量が 5 % 台と低く、この原料のポリカルボシランへの転位が良好なことを裏づけている。

以上の結果から LPCS を添加する定圧重合法により 60 % 以上の高収率が得られるポリカルボシランは、これを前駆物質として製造した炭化ケイ素繊維の特性でも良好であることが確認された。

2.6 考 察

本章ではポリカルボシランの合成方法として密閉高圧法、常圧法、定圧法について検討した。

すなわち密閉系、解放系および部分放出系の 3 通りの反応系である。これら 3 つの系によりポリジメチルシランの熱分解生成物の収率および組成は大きく影響を受けた。これらの相違は表 2.9 で示したが、再度、表 2.12 でまとめて示す。

表からわかるように解放系ではポリジメチルシランの熱分解により、多量の LPS が生成するのに対し密閉系と部分放出系では LPS はほとんど生成していない。また密閉系と部分放出系の違いは、LPS から転換したポリカルボシランの分子量が、同一反応温度でも部分放出系の方が大きく、重合が進んでいることである。これらの違いについて反応機構も含めて考察してみる(反応機構につ

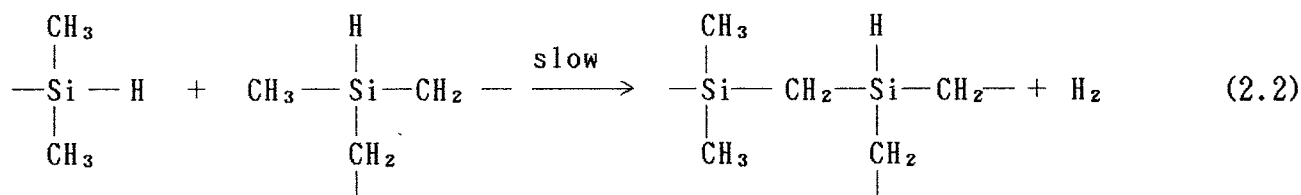
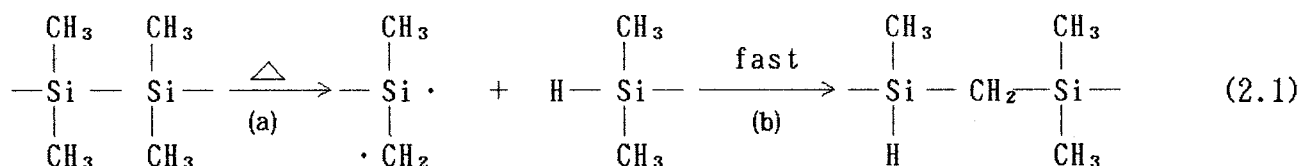
Table 2.12 Condition of Synthesis relating yield and properties of polycarbosilane.

Process. No.	Reaction condition			Yield/%				Properties of PCS			
	T/°C	T/h	P/kgcm ⁻² G	PCS	LPCS	LPS	Gas	mp/°C	Mn	UV/RI	
Open	AT-03	455	12	-	33.1	4.4	50	12.5	256	1368	0.66
Close	HP-02	458	5.7	60	48.3	20	-	31.7	195	1350	1.20
Close	FP-01	460	15	5	56.6	6.7	3.3	33.4	255	1255	0.77

(gas leakage)

いては第3章で詳述する)。

ポリジメチルシランからポリカルボシランへの反応機構は矢島らが推定している¹¹⁾。すなわちSi-Si結合からSi-CH₂結合へのラジカル転位反応(反応式(2.1))と、Si-H基とSi-CH₃基との間の脱水素縮合による橋かけ高分子化反応(反応式(2.2))と推定している。



まずポリジメチルシランの熱分解反応は、図2.20のTG-DSC曲線で示すように、窒素気流中、大気圧では、225℃から発熱反応および重量減少が始まり、300℃で発熱は最大となり分解反応が最も激しく行われると考えられる。

この分解反応によりポリジメチルシランのSi-Si結合はランダムに切断され、あるものはラジカル転位しカルボシランになり、またあるものは2.5.2(1)項で述べたようにSiが2~6の鎖状または環状のジメチルシラン、あるいはH₂、モ

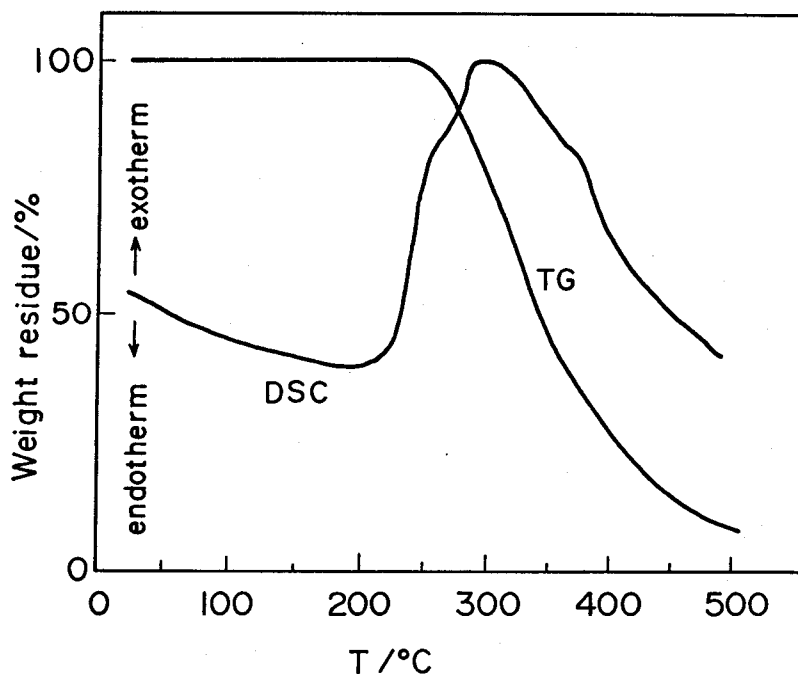


Fig. 2.20 TG-DSC curves of polydimethylsilane.

ノシランガスとなると考えられる。

しかしポリジメチルシランの分解反応が行われる300 °C前後では、Si-Si 結合の切断により発生したラジカルが転位してカルボシランに転換する確率は小さく、常圧反応でのポリカルボシランの収率からみて約1/3 が転位に寄与するだけで、大部分のラジカルは鎖状または環状の低分子量のメチルシランまたはモノシランガスとなって安定化してしまうと考えられる。

またこの温度で生成したカルボシランはSi-Si 結合を多く含む不完全なポリカルボシランである。これらの低分子量のメチルシランは、Siの数が少なく低分子量のメチルシランほど安定で、Si-Si 結合を切断するためには高温を必要とする。すなわち熊田らはヘキサメチルジシランを600 °Cまで加熱し、ラジカル転位反応を起こさせ、トリメチル（ジメチルシリルメチル）シランを得ている^{19) 20)}。またFritzらはテトラメチルシランを770 °Cで転位させカルボシ

ランを得ている。いずれの反応もその温度以下では起こらない²¹⁾。したがってポリジメチルシランの熱分解反応で生成した各種メチルシランは、反応温度が上昇するにしたがいSi-Si結合が切断し、Si-Si結合の長い鎖を有する高分子量のポリシランからカルボシランへ転位していくものと考えられる。

2.4項で述べた様にポリシランからカルボシランへの転位は反応温度が支配的因子であるという結果はこれにより説明できる。

また、熱分解で生じたモノシランガス成分は、炭化ケイ素繊維の前駆物質として適当な重合度を得られる450～470℃の温度では、カルボシランに転位する可能性がない無用の成分といってよい。したがって、これを系外へ放出してもポリカルボシランの収率に悪影響を及ぼすことはないといえる。さらにガス成分を放出することは、生成系のガス分圧を下げ平衡状態にあるポリシランの熱分解反応(反応式(1)a)および脱水素縮合による橋かけ反応(反応式(2))を進める結果になると考えられる。

以上から、筆者が見出した過剰のガスを系外に放出する定圧法によるポリカルボシランの合成反応は反応機構からみても最もポリカルボシランが生成しやすい条件であるといえる。

2.7 結 論

炭化ケイ素繊維の前駆物質として、工業的に低コスト、すなわち低圧、低温、短時間、高収率で品質の安定したポリカルボシランを合成する方法を開発する目的で検討を行った。

密閉高圧法の検討から、生成するポリカルボシランの分子量分布は反応温度、時間、発生ガス圧により変化し、特に発生ガス圧のコントロールは生成ポリカルボシランの分子量分布を一定に保つ効果があることがわかった。

常圧法の検討から良好な特性の炭化ケイ素繊維が得られるポリカルボシランは、完全なシルメチレン構造をもつことが必要であり、構造内にSi-Si結合が残留した場合、炭化ケイ素繊維の製造における不融化工程で酸素を多く取り込

むため、繊維特性を低下させる。またポリシラン結合をシルメチレン結合に転位させる要因は、反応温度であり、転位をほぼ完全に行わせるためには410℃以上の反応温度を必要とすることが明らかになった。またポリジメチルシランの熱分解によって生成する低分子ポリシランの成分を分析しSi数が2～6の直鎖状または環状のメチルシランであることを明らかにした。さらにこの低分子量ポリシランは、過剰な生成ガスを放出させて保持される定圧下での熱処理により、転位および重合が最も良く進行することを見いだした。この知見を基に定圧下でのポリジメチルシランの熱分解反応を行い、低分子ポリシランの効率的な転位、重合を図り、約57%の平均収率でポリカルボシランを得た。さらに減圧蒸留の際副生する低分子ポリカルボシランを次の反応系に添加し、平均61%の高収率でポリカルボシランを得る合成法を見いだした。

このポリカルボシランを前駆物質として炭化ケイ素繊維を製造し、良好な繊維特性を確認した。

参考文献

- 1) E. Rochow , J. Am . Chem . Soc., 67 , 963 , 1772 (1945).
- 2) USP. 2380955 , 2380966 ,
- 3) 中島功, 有我欣司編著“けい素樹脂”日刊工業新聞社, (1970) P.11.
- 4) G. Fritz , J. Grofe , D. Kemmer , Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 7, 349 (1965).
- 5) G. Fritz , Angew. Chem., 79, 657 (1967).
- 6) S. Yajima , J. Hayashi , M. Omori , Chem. Lett., (1975) 931.
- 7) S. Yajima , K. Okamura , J. Hayashi , Chem. Lett., (1975) 1209.
- 8) S. Yajima , J. Hayashi , M. Omori , K. Okamura , Nature , 261 , 683 (1976).
- 9) S. Yajima , K. Okamura , J. Hayashi , M. Omori , J. Am. Ceram. Soc., 59 , 324 (1976).

- 10) C. A. Burkhard , J. Amer. Chem. Soc., 71 , 963 (1949).
- 11) S. Yajima , Y. Hasegawa , J. Hayashi , M. Iimura , J. Mater . Sci., 13 , 2569 (1978) .
- 12) S. Yajima , M. Omori , J. Hayashi , K. Okamura , T. Matsuzawa , C. Liaw , Chem . Lett., (1976) 551.
- 13) S. Yajima , J. Hayashi , K. Okamura , Nature , 266 , 521 (1977).
- 14) S. Yajima , Y. Hasegawa , K. Okamura , T. Matsuzawa , Nature , 273 , 525 (1978).
- 15) 桜井英樹, 有機合成化学協会誌, 26 (8) ,642 (1967).
- 16) Y. Hasegawa , M. Iimura , S. Yajima , J. Mater. Sci., 15 , 720 (1980).
- 17) K. Okamura , M. Sato , Y. Hasegawa , J. Mater. Sci. Lett., 2 , (1983) 769.
- 18) Y. Hasegawa , K. Okamura , J. Mater. Sci., 18 , 3633 (1983).
- 19) K. Shiina , M. Kumada , J. Org. Chem., 23, 139 (1958) .
- 20) H. Sakurai , R. Koh , A. Hosomi , M. Kumada , Bull. Chem . Soc., Japan , 39 , 2050 (1966).
- 21) 熊田誠 , 大河原六郎 , “有機ケイ素化学” 槇書店 (1959) P.71.

第 3 章 ポリカルボシランの物性と構造

3.1 まえがき

炭化ケイ素繊維の前駆物質であるポリカルボシランは、基本的にはシルメチレン結合を骨格にもつ平均分子量1300~1500の高分子物質であるが、その分子量分布は500 ~30000 の広範囲にわたり、その分布も重合反応の温度条件および反応生成物から低分子量のポリカルボシランを分別するための減圧蒸留条件により大きく変化する。このようなポリカルボシランを炭化ケイ素繊維の前駆物質として工業的に用いていくためには、そのキャラクタリゼーションを適切に行い、各種特性と炭化ケイ素繊維の製造工程および繊維特性との関係を把握することが重要である。

ポリカルボシランのキャラクタリゼーションについては、これまで赤外吸収スペクトル、X線回折、NMR など基本的な構造解析に重点が置かれ^{1) 2) 3)}、高分子物質としての特性は平均分子量、ゲル浸透クロマトグラフのパターンなどが、実験データの一部として報告されているだけであった。特に最も重要な分子量分布についてはゲル浸透クロマトグラム⁴⁾の溶出ピークが1つでほとんど分離されていないデータしかなく、高分子物質としての分子量分布などは解明されていなかった。しかし実際にポリカルボシランを前駆物質として、それを紡糸、不融化、焼成を経て炭化ケイ素繊維をつくる場合、実験者は合成したポリカルボシランの製造ロットごとの性状の相違により、繊維を製造する各工程で数多くの困難に遭遇しながら、それをいわゆる試行錯誤の繰り返しによって切り抜けてきたといえる。

したがって、筆者はポリカルボシランを前駆物質とした炭化ケイ素繊維の工業的製造法を開発するため、まずポリカルボシランの各種特性（比重、融点、分子量分布、溶融体粘度）を測定し、これらの特性が炭化ケイ素繊維の製造工程（紡糸、不融化、焼成）ならびに繊維特性に及ぼす影響を検討した。ここでは特にゲル浸透クロマトグラフによる分子量分布の解明に重点を置き、まずカ

ラムを選択して、高分子量、中分子量、低分子量部分の3つのピークが分離できるカラムを見だし、各ピークを分離解析し紡糸、不融化、繊維特性との関連を検討した。

さらに、赤外吸収スペクトルなどによりポリカルボシランの構造を推定し、これら合成反応の機構についても考察した。

3.2 ポリカルボシランの物性

3.2.1 実験方法

(1) ポリカルボシランの合成

ポリカルボシランは2.2項で述べた方法により合成したポリジメチルシランを出発原料として用い、2.3.1で述べた密閉高圧下での反応により合成した。ただし合成装置は図3.1に示すような20ℓの誘導回転式オートクレーブを用いた。ポリジメチルシラン3kgをオートクレーブに詰め、反応温度450～470℃で、13時間保持して熱分解反応を行わせた。その後の処理は2.3.1項と同様に行った。

(2) ポリカルボシランの物性測定

各々のポリカルボシランは、比重、融点、ゲル浸透クロマトグラフ、熔融体粘度を測定した。

比重はJIS R7202⁴⁾ に準じたピクノメーター法で行った。浸漬液としてメタノールを用い、50mℓの比重ビンに325メッシュ以下にフルイ別けしたポリカルボシラン粉末を8g入れ、10mmHgの減圧で1時間吸引脱気したのち、25℃のサーモスタット中で容積を調整し測定した。

ゲル浸透クロマトグラフ分析は2.3.2項と同様に東洋曹達製高速液体クロマトグラフ(HLC-801A型)を使用し、カラムは同社製G2000HおよびG4000Hを各2本ずつ直列に連結し、示差屈折計(RI)の検知器で測定した。

カラムはポリカルボシラン用に特に選定したもので、排除限界分子量10000(G2000H)および400000(G4000H)の長さ60cmのカラムを各2本合計240cm

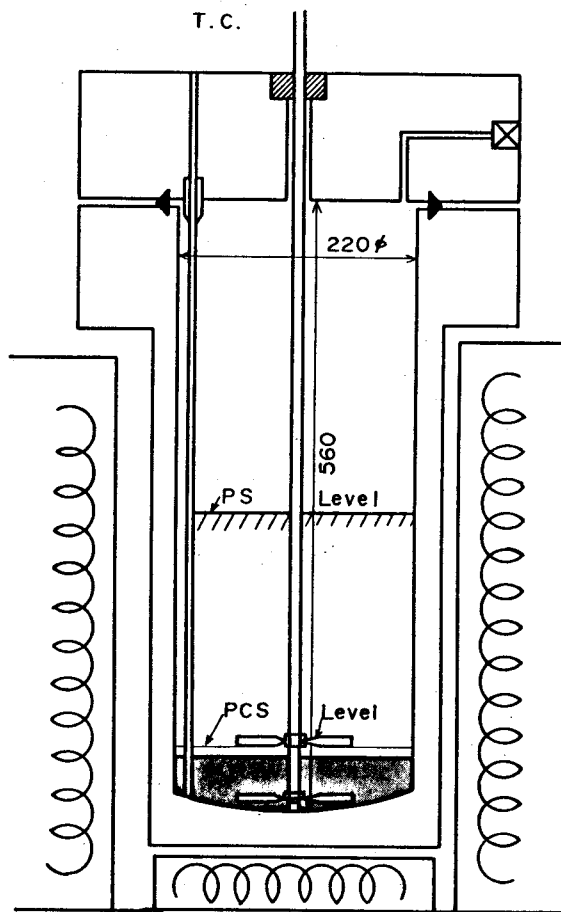


Fig. 3.1 20 l autoclave.

を組合わせ、これを用いることによりポリカルボシランを、はじめて3つのピークに分離することが可能となった。

ポリカルボシランの溶融体粘度は、レスカ社製粘弾性測定装置RD-100AD型を使用した。ポリカルボシラン粉末4gを回転円筒容器に入れ、窒素ガスに真空置換し、250℃で融解させた。溶融体は真空脱気したのち、窒素気流中で液温315℃まで昇温し、同温度から降温しながら約5~10℃毎に30分以上測定温度で保持し約270℃までの粘度を5~7点測定した。

融点は2.3.2に述べたと同様な方法で測定した。

(3) ポリカルボシラン繊維の紡糸方法と炭化ケイ素繊維の製造方法

ポリカルボシランの紡糸は図2.14に示したような、直径28mm、長さ200mmのパイレックス製ガラス管紡糸器を使用した。ポリカルボシランの粉末20~30gを底を絞ったガラス管(A)に入れ、窒素ガスを流して雰囲気置換した後、ヒーター(H)で約300~350℃で加熱融解させた。溶融体が脱泡されて透明になった後、ガラス管の絞った先端(N)をヤスリで欠き直径0.5~1.0mmの孔をあけ、(I)から20~50mmH₂Oの窒素ガスを導入し、ノズル(N)から溶融体(P)を押し出し、300~500mmmin⁻¹の速度で約50cm下の直径30cmのドラムに巻取った。

紡糸性の評価は、溶融体の温度を徐々に変えながら、切断することなく最も長時間連続して巻取れる温度条件を探索し、この最適温度での平均巻取時間を基準として表3.1に示すような5段階評価で行った。この場合紡糸繊維径が10~14μm(焼成後の繊維径7~10μm)になるように、吐出量、巻取速度を調整した。

紡糸して得られたポリカルボシラン繊維は熱風循環式乾燥炉を用いて不融化处理を行った。ポリカルボシラン繊維は坪量600mgcm⁻²に調整し110℃から200℃まで10℃h⁻¹で昇温して200℃で10分、60分保持した。

不融繊維はアルミナ炉芯管式電気炉を使用し、窒素気流中で100℃h⁻¹で1250℃まで昇温し、1250℃で1時間保持して焼成した。

得られた炭化ケイ素繊維の引張強さと引張弾性率は東洋ポールドウイン製

Table 3.1 The standard of spinnability

Rank	the spinning time	
	without break	Value
	s	
5	> 270	excellent
4	60 ~ 270	good
3	30 ~ 60	passable
2	< 30	bad
1	0	unspinnable

万能引張試験機 (UTM-II-20) を用い、ゲージ長さ10mm、クロスヘッド速度 2 mm min^{-1} で測定した。試料数は10本とし、その平均値をデータとして用いた。

3.2.2 実験結果および考察

(1) ポリカルボシランの比重、融点、GPC 分子量分布

各種温度条件で合成したポリカルボシランについては融点、比重およびゲル浸透クロマトグラフによる分子量分布を測定した。ゲル浸透クロマトグラフによる分子量分布は2.3.2項で述べたように溶出曲線と溶出量 51.2 ml ($M=4200$) と 58.6 ml ($M=800$) で3分割し、その面積百分率で表示した。

即ち溶出量 51.2 ml 以下 ($M \geq 4200$) を W_H 、溶出量 $51.2 \sim 58.6 \text{ ml}$

($800 < M < 4200$) を W_M 、溶出量 58.6 ml 以上 ($M \leq 800$) を W_L とした (図3.2参照)。表3.2に主なポリカルボシラン試料についての比重、融点、ゲル浸透クロマトグラフによる分子量分布 (W_H 、 W_M 、 W_L) を示す。ポリカルボシランの融点、分子量分布は合成条件によって異なっているが、比重は平均1.115とロットによりほとんど差がない。

Table 3.2 GPC area % of polycarbosilane relating to spinnability and properties of the SiC fiber.

No.	GPC of polycarbosilane					Mp Tm/°C	Spinning ability	Properties of the SiC fiber				
	d_4^{25}	$W_H/\%$	$W_M/\%$	$W_L/\%$	W_M/W_H			Diameter μm	σ_T GPa	E_T GPa	L_{111} \AA	Crystallinity %
S7B-22	-	34.3	53.1	12.6	1.55	221	3	8.0	3.26	177	22.0	57.8
S6L-08	1.116	31.0	53.7	15.3	1.73	215	4	8.0	3.30	172	21.4	56.7
S7A-03	-	23.4	58.6	18.0	2.51	208	4	10.1	2.02	161	21.4	55.7
S7A-09	1.115	23.4	57.6	18.9	2.46	210	4	10.0	2.52	163	21.4	53.5
S7C-22	1.117	22.9	59.5	17.6	2.59	205	5	8.6	3.05	155	20.9	53.8
S7A-02	-	19.1	61.5	19.4	3.23	199	5	9.0	1.93	147	19.9	51.9
S7B-41	1.115	17.8	58.6	23.6	3.29	190	5	9.8	1.81	146	19.4	45.8

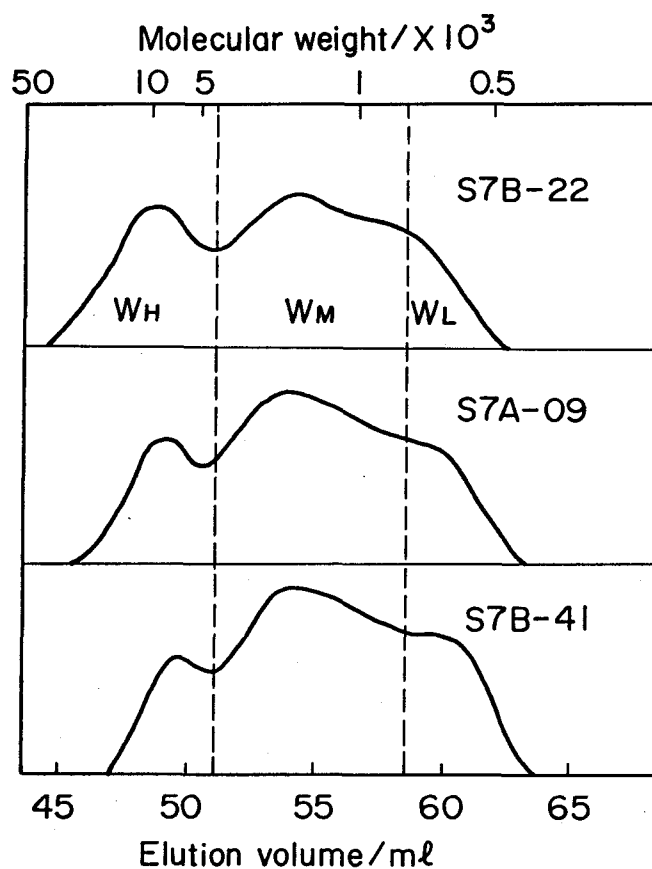


Fig. 3.2 Gel permeation chromatographic trace of polycarbosilane.

(2) ポリカルボシランの融点、分子量分布と紡糸性、不融化性の関係

各種分子量分布をもつポリカルボシランについてガラス管紡糸器により溶解紡糸を行いその紡糸性（曳糸性）を調べた。次いで、紡糸して得られたポリカルボシラン繊維を不融化、焼成し、不融化の際の融着の有無、焼成して得られた繊維の機械的特性により、不融化性を評価した。

まず、合成した各々特性の異なったポリカルボシランについての融点、ゲル浸透クロマトグラフによる分子量分布（ W_H 、 W_M 、 W_L 、 W_M / W_H ）および紡糸温度、紡糸性評価を表3.2、表3.3に示す。

ポリカルボシランの分子量分布と紡糸性には明らかに関係があり、特に分子量4200以上の高分子量成分の含有比率（ W_H ）が紡糸性と関係があるものと考えられる。そこで中間分子量（800～4200）成分 W_M 、 W_H の比、 W_M / W_H を指標として融点との関係をプロットし、それらの紡糸性を記号で表したものを図3.3に示す。この図では紡糸評価点1、2は紡糸性としては実質的に不良であるため×印としてある。また紡糸性が良好であっても不融化で明らかに融着したものは◎として示した。図から W_M / W_H と融点の関係をみると、 W_M / W_H が小さくなるほど、即ち W_M に比べ W_H が多くなるほど融点は上昇する傾向にあることがわかる。

特に W_M / W_H が2以下の場合ポリカルボシランの融点は急激に上昇する。これに対して W_M / W_H が2以上の場合、融点に対する依存性は少ない。融点はポリカルボシランを製造する際、減圧蒸留による低分子成分の除去の程度によって大きく影響を受ける。したがって290～300℃（3mmHg）の減圧蒸留条件で低分子成分を留去した場合、高分子量成分が少なくなっても中間分子量の成分の比率が大きく変化しなければ、融点は180℃以上となる。図で180℃以下の融点の試料は、蒸留の際減圧度が低くそのため低分子成分を除去できなかったものである。

Table 3.3 Mp and GPC area% of polycarbosilane relating to Spinnability.

No.	GPC of polycarbosilane area%				Mp/°C		Tsp/°C ^{a)}	Spinnability	Curing observation
	W _H	W _M	W _L	W _M /W _H	Ts	Tm			
S-01	39.4	42.2	18.4	1.07	192	245	-	1	-
S-02	33.0	50.3	16.7	1.52	217	238	-	1	-
S-03	35.3	47.7	17.0	1.35	203	225	330	2	
S-04	30	49.8	20.1	1.66	195	220	315	3	
S-05	27.4	55.0	17.7	2.01	181	200	325	4	
S-06	24.2	54.8	21.5	2.26	181	205	335	5	
S-07	25.7	55.9	18.4	2.18	173	190	300	4	
S-08	22.5	54.0	23.4	2.40	170	187	290	5	
S-09	21.6	57.6	20.8	2.67	192	207	320	4	
S-10	18.4	56.5	25.1	3.07	182	204	330	4	
S-11	17.8	55.3	26.9	3.10	172	190	290	4	
S-12	19.3	60.5	20.2	3.13	180	202	311	4	
S-13	18.9	59.6	21.5	3.15	189	218	316	2	
S-14	17.0	51.0	32.0	3.0	153	170	285	5	fused
S-15	16.5	58.0	25.5	3.5	175	192	295	4	
S-16	17.9	62.9	19.1	3.51	176	187	290	4	
S-17	16.2	59.8	23.8	3.69	179	198	315	3	
S-18	14.8	60.6	24.6	4.09	158	175	285	5	fused
S-19	14.1	61.9	24.0	4.39	175	191	285	5	
S-20	14.8	64.6	20.6	4.36	177	194	304	4	
S-21	12.3	63.0	24.8	5.12	178	190	290	5	
S-22	12.7	65.5	21.8	5.15	157	178	280	5	fused
S-23	10.6	68.9	20.4	6.5	163	185	285	5	fused

a) Tsp: spinning temperature

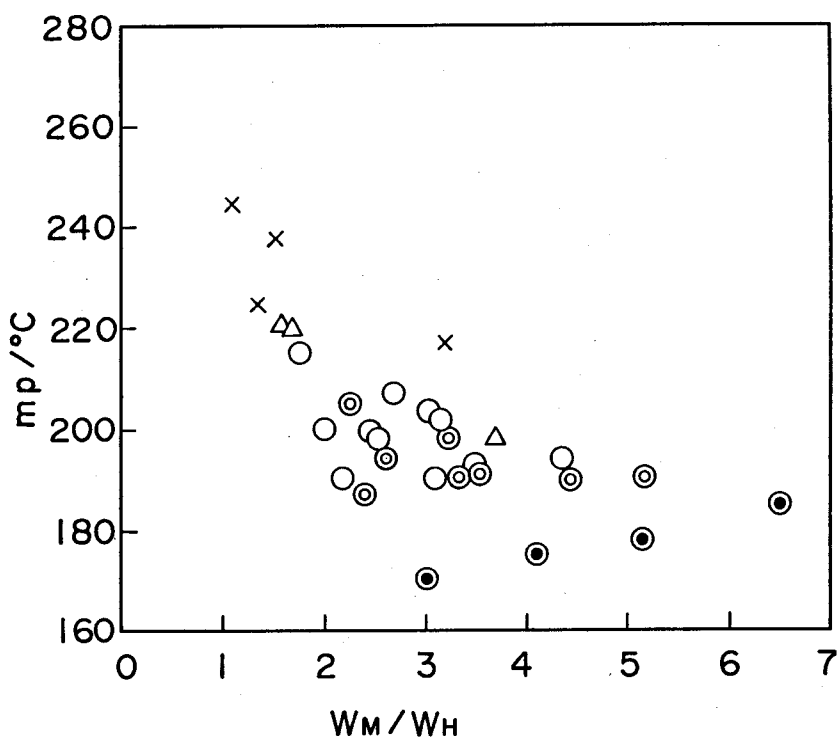


Fig. 3.3 Dependence of W_M/W_H and mp of polycarbosilane on the spinnability; X 1 or 2, Δ 3, O 4, ⊙ 5, ● fused in the curing treatment.

紡糸性についてみると、 W_M/W_H が小さく融点が高いものほど紡糸性が悪く、 W_M/W_H が大きく融点が高いものほど紡糸性は良好となっている。特に W_M/W_H が 1.5 以下、融点 225 °C 以上では、すべてが紡糸不良であった。しかし W_M/W_H が 2 以上、融点 220 °C 以下でも紡糸性が良好でないものが存在する。したがって紡糸性は必ずしも分子量分布と融点だけでは判断できない場合もあることを示している。これについては後述する。また紡糸性が良好であっても、融点が高く、 W_M/W_H が極端に大きい場合には不融化的に融着する。

次に分子量分布と炭化ケイ素繊維特性の関係を示したのが表 3.2 である。 W_M / W_H が 1.6、2.5、3.3 前後の分子量分布をもつポリカルボシランを用いて炭化ケイ素繊維を製造し、その各々について機械特性および β -SiC の結晶性を測定した。 W_M / W_H と引張強さとの関係を図 3.4 に、引張弾性率との関係を図 3.5 に示した。この結果から W_M / W_H が増大するほど、引張強さ、弾性率は低下する傾向にあることがわかる。

この傾向を炭化ケイ素繊維の構造面から考察してみることにする。すなわち β -SiC の結晶子サイズ⁵⁾と結晶化度⁵⁾と W_M / W_H の関係をプロットしたのが図 3.6 である。

W_M / W_H が増大するにしたがって結晶子サイズ、結晶化度も減少する傾向にある。この場合結晶子サイズの変化はそれほど大きくないのに対して、結晶化度は大きく変化している。これはポリカルボシランの高分子量成分が中間分子量成分に比べて多くなると、同一焼成温度条件では β -SiC の結晶化が促進されやすいことを示している。すなわち大きな分子量をもつポリカルボシランは、無機化後結晶化されやすいことを意味し、ポリカルボシランの分子の大きさが炭化ケイ素繊維の構造にも影響を与えることを示している。炭化ケイ素繊維の結晶性と機械的特性の間には強い相関があることは 2.4 項で述べたし、また 4.3 項、5.3 項でも詳述することとするが、 β -SiC の結晶化が進むと引張弾性率は上昇する傾向にあることは、他の知見からも明らかである。

すなわち、 W_H が W_M に比べ多く分布している場合、炭化ケイ素繊維の機械特性は向上することを示している。この傾向は先述したポリカルボシランの紡糸性とはまったく相反する傾向である。以上のことから紡糸性が良好であって、ケバ、糸切れが少なくしかも機械的特性が優れた炭化ケイ素繊維を得るためには、きわめて限られた範囲内の分子量分布、融点をもつポリカルボシランである必要があることが明らかとなった。

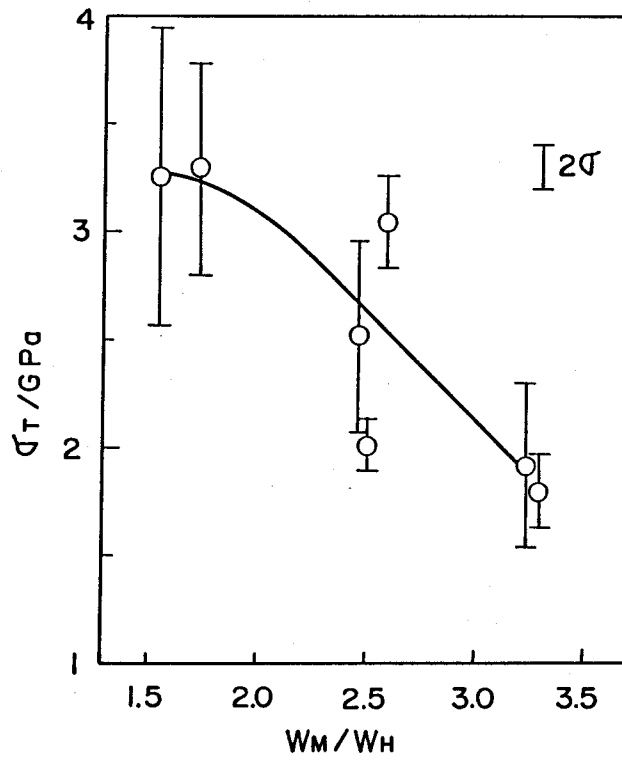


Fig. 3.4 Relation between W_M/W_H of polycarbosilane and tensile strength of the SiC fiber.

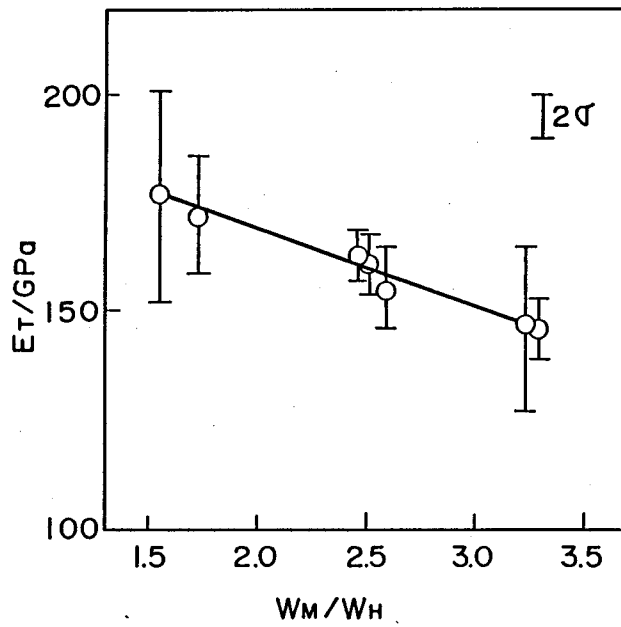


Fig. 3.5 Relation between W_M/W_H of polycarbosilane and tensile modulus of the SiC fiber.

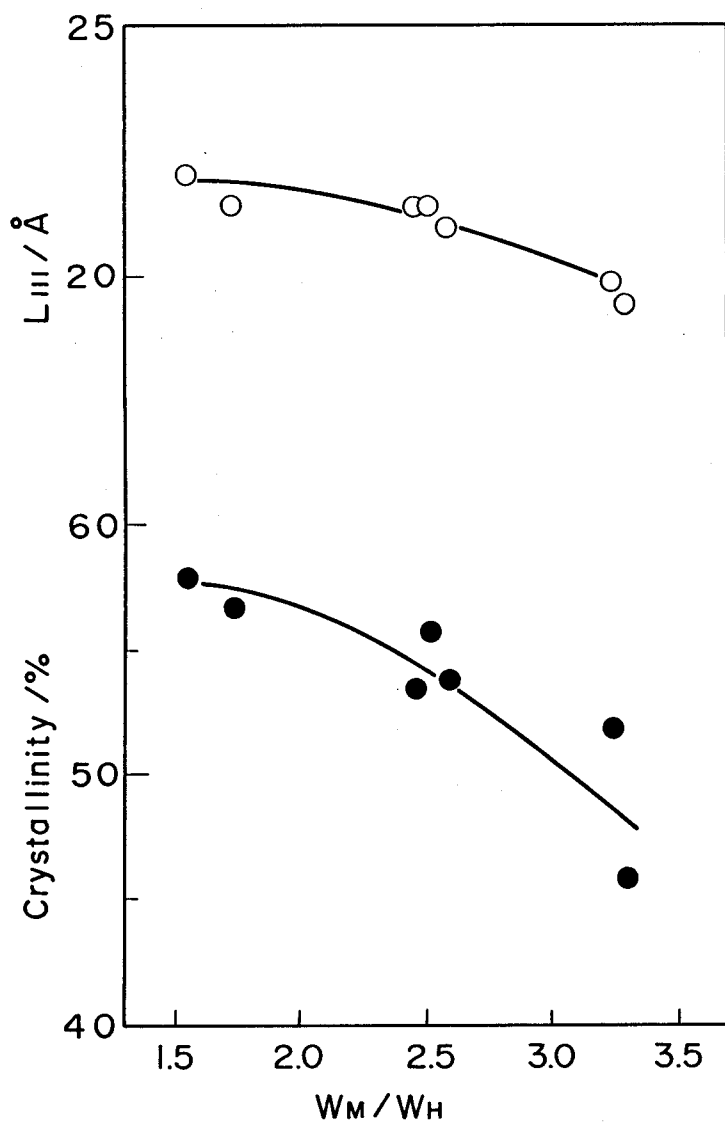


Fig. 3.6 Crystallite size of B-SiC(L_{111}) and crystallinity of B-SiC vs. W_M/W_H of polycarbosilane.

さきに紡糸性については、分子量分布、融点だけでは説明できない場合があることを述べたが、この点を究明するため、熔融紡糸において紡糸性と最も大きな関連をもつ熔融体粘度を測定した。表 3.3 で示した試料 No. S-11 の温度-粘度曲線を図 3.7 に示す。紡糸温度である 290 °C では 50 ポイズである。熔融体粘度とゲル浸透クロマトグラフの W_H との関係を図 3.8 に、熔融体粘度と融点との関係を図 3.9 に示す。 W_H すなわち高分子量成分が増大するほど、また融点が増加するほど熔融体粘度は上昇する傾向にある。

次に各ポリカルボシランの 300 °C における熔融体粘度と紡糸性評価点の関係を図 3.10 に示す。粘度が低くなるほど紡糸性は向上している。またこの図によると両者の関係には幅があるが、図 3.3 の W_M / W_H 、融点と紡糸性の関係のように紡糸性の異常値は認められない。したがってポリカルボシランの熔融体粘度は紡糸性の指標としては最も優れているといえる。これは粘度がポリカルボシランの分子量分布、融点などをすべて包含した物性であるためと考えられる。

次に 300 °C における熔融体粘度と不融性との関係を図 3.11 に示す。不融性は表 3.4 に示したように、2 水準の不融性条件における融着の有無と焼成して得られた繊維の特性評価も含んだ形での評価点とした。不融性は熔融体粘度が増加するほど向上する。これは熔融体粘度の上昇がポリカルボシランの高分子量成分 W_H および融点の上昇にほぼ比例するためである。

図 3.10、3.11 の熔融体粘度と紡糸性、不融性の関係から炭化ケイ素繊維の前駆物質として適したポリカルボシランの物性を明らかにすることができる。すなわち 300 °C における熔融体粘度が 50 ポイズ前後のポリカルボシランが紡糸性、不融性とも良好であり、しかも優れた繊維特性をもつ炭化ケイ素繊維の前駆物質といえる。

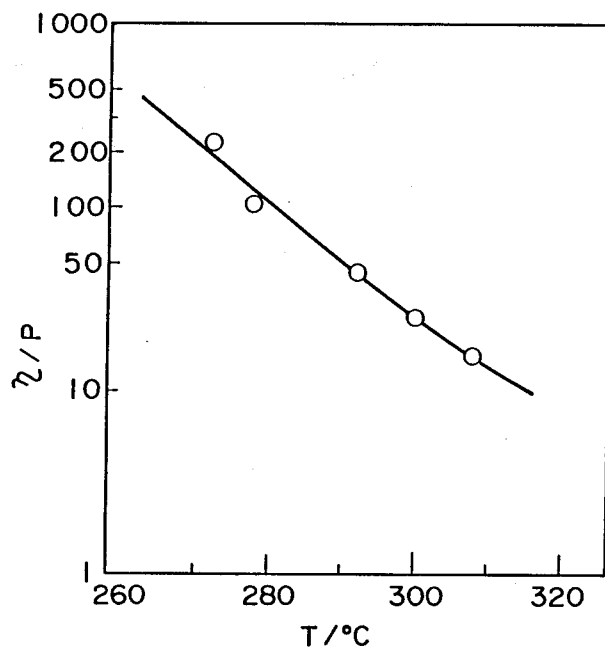


Fig. 3.7 Melt viscosity of polycarbosilane against temperature. (Sample No.S-11)

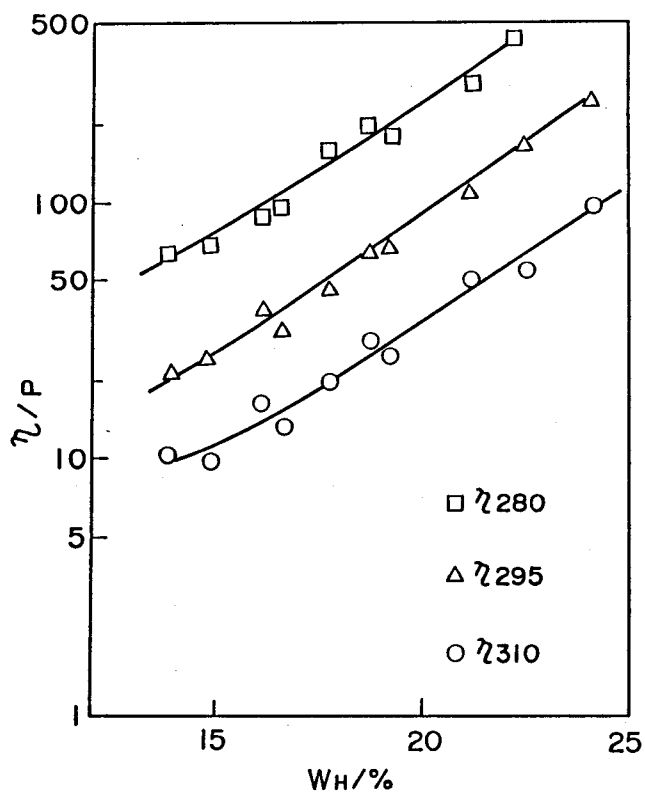


Fig. 3.8 Relation between melt viscosity and W_H of polycarbosilane.

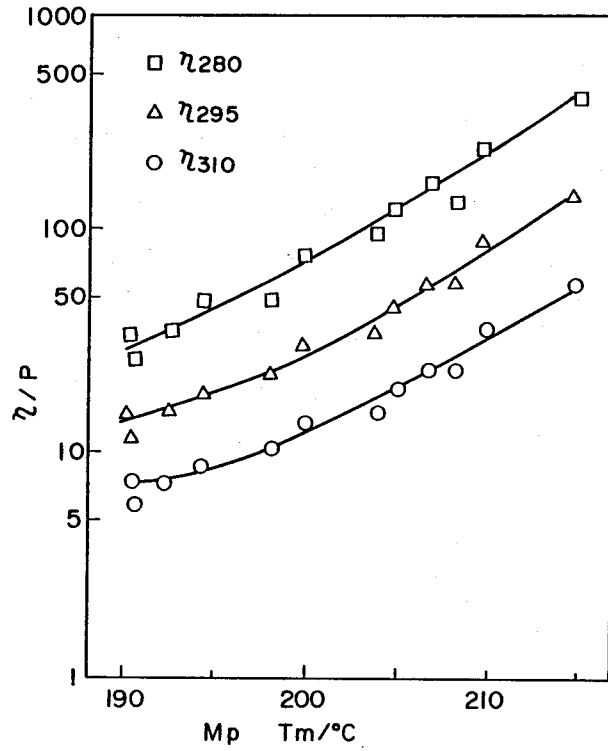


Fig. 3.9 Relation between melt viscosity and mp of polycarbosilane.

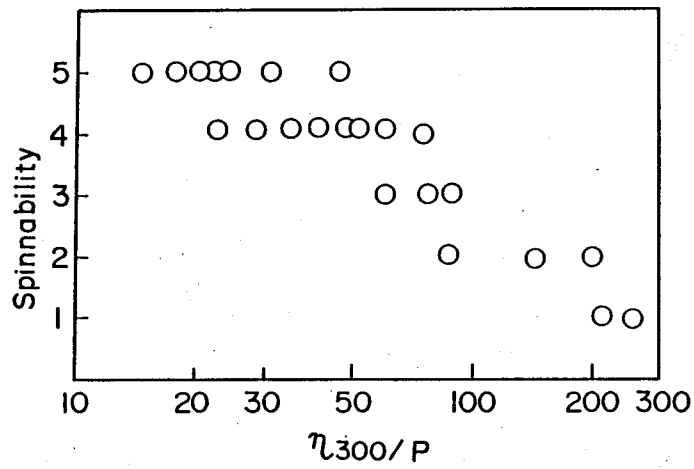


Fig. 3.10 Dependence of the spinnability on the melt viscosity at 300°C of polycarbosilane.

Table 3.4 The standard of unfusibility

Rank	Curing conditions	
	200°C 10min	200°C 60min
5	$\sigma_T \geq 2.5\text{GPa}$	$\sigma_T \geq 2.5\text{GPa}$
4	$\sigma_T \geq 2.0\text{GPa}$	$\sigma_T \geq 2.0\text{GPa}$
3	$\sigma_T < 2.0\text{GPa}$	$\sigma_T \geq 2.0\text{GPa}$
2	fused	$\sigma_T < 2.0\text{GPa}$
1	fused	fused

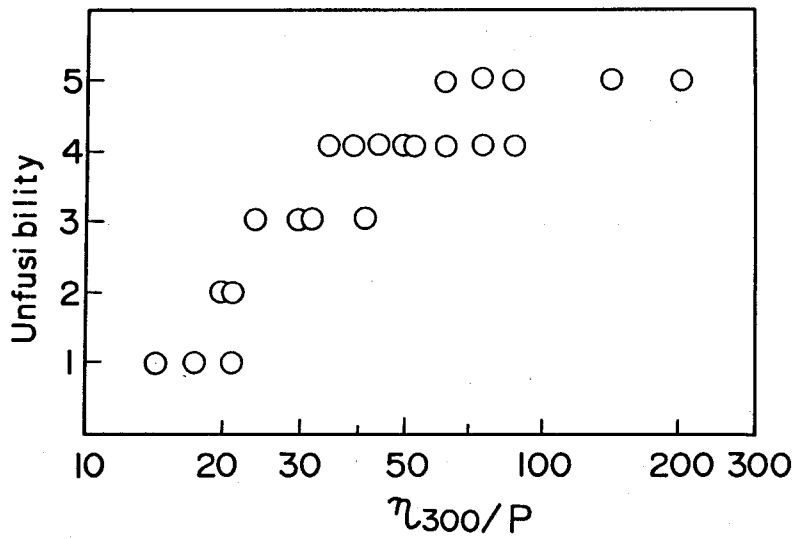


Fig. 3.11 Dependence of the unfusibility on the melt viscosity at 300°C of polycarbosilane.

3.3 ポリカルボシランの構造と反応機構

炭化ケイ素繊維の特性は、その前駆物質であるポリカルボシランの構造および特性に大きな影響を受ける。ポリカルボシランの合成反応の機構³⁾および構造については、矢島、岡村らにより報告されている。ポリジメチルシランの高温熱分解によるポリカルボシランの生成反応の機構は、ヘキサメチルジシラン^{6) 7) 8)}の熱分解反応に基づくカルボシランの生成反応の機構を参考にして、ラジカル転位反応と推定されている^{3) 9)}。またポリカルボシランの構造については、ポリジメチルシランおよびテトラメチルシランから合成したポリカルボシランについて検討されている¹⁰⁾。しかしポリカルボシランの生成反応の機構については、ポリジメチルシランとポリカルボシランの構造から推定しているにすぎず、反応機構の解明を目的とした実験報告はこれまでなされていない。これはポリジメチルシランからポリカルボシランへの合成反応が高温での熱転位反応であり、生成したポリカルボシランが幅広い分子量分布をもつ重合体であるため、生成反応の機構の解明が困難であるからであった。

そこで本研究においては、ポリジメチルシランからポリカルボシランの合成反応により得られた反応生成物のうちで、特に室温で液状の低分子量ポリカルボシランに着目し、これを分別蒸留で分離して、その主要成分について赤外吸収スペクトル分析を行い、その構造を同定し、ポリカルボシランの生成反応機構の推定を試みた。

3.3.1 実験方法

(1) ポリカルボシランの合成

ポリジメチルシラン3000g を容量20ℓのオートクレーブに入れ、空気を窒素ガスで置換した後、460℃、13時間の密閉加圧反応を行わせた。反応時の圧力は0～最高68kg cm⁻² (ゲージ圧)であった。

冷却後、オートクレーブ中の生成ガスを放出し、液状および固体状の反応生成物合計1950g (収率65%)を得た。次いでこの生成混合物をヘキサン8ℓに溶解し、濾過した後、ヘキサンを留去してから、260℃、4mmHgで減

圧蒸留を行って、淡黄色固体のポリカルボシラン1260g と液状留出物690gを得た。収率はポリジメチルシランに対して、それぞれ42%、23%であった。固体状ポリカルボシランについて融点およびゲル浸透クロマトグラフを測定した。また留出物については、ガスクロマトグラフ分析を行うとともに、内径20mm、高さ500mm、理論段数20~25段の蒸留塔で、常圧または3mmHgの減圧下で分別蒸留を行って15種類の留分に分別した。これらの留分について、各々赤外スペクトル分析を行った。

(2) 測定方法

ポリカルボシランの融点、GPC 分析は2.3.2項で述べた方法で行った。

ガスクロマトグラフは島津製作所製GC-6A型を使用し、カラムはSE-30、長さ3mのものを用い、検出器は熱伝導度検出器(TCD)を用いた。温度は80~280℃、昇温速度10℃ min⁻¹、キャリアーガスとしてヘリウムを45ml min⁻¹流し、測定した。

赤外スペクトル分析は日本分光製赤外分光分析装置(TRA-1型)を使用し、ベンゼン補償法で、試料1gをベンゼン30mlに溶解した溶液について測定した。

3.3.2 実験結果および考察

ポリジメチルシランの高温熱分解反応により得られたポリカルボシランの数平均分子量は1470、融点は210℃であった。

留分についてはガスクロマトグラフで構成成分を分析した。その結果を図3.12に示す。分別された成分の数は31ときわめて多い。この成分を分類すると、5種類の区分に大別できる。各区分の保持時間の範囲および成分数、ピーク面積から算出した含有比率を表3.5に示す。

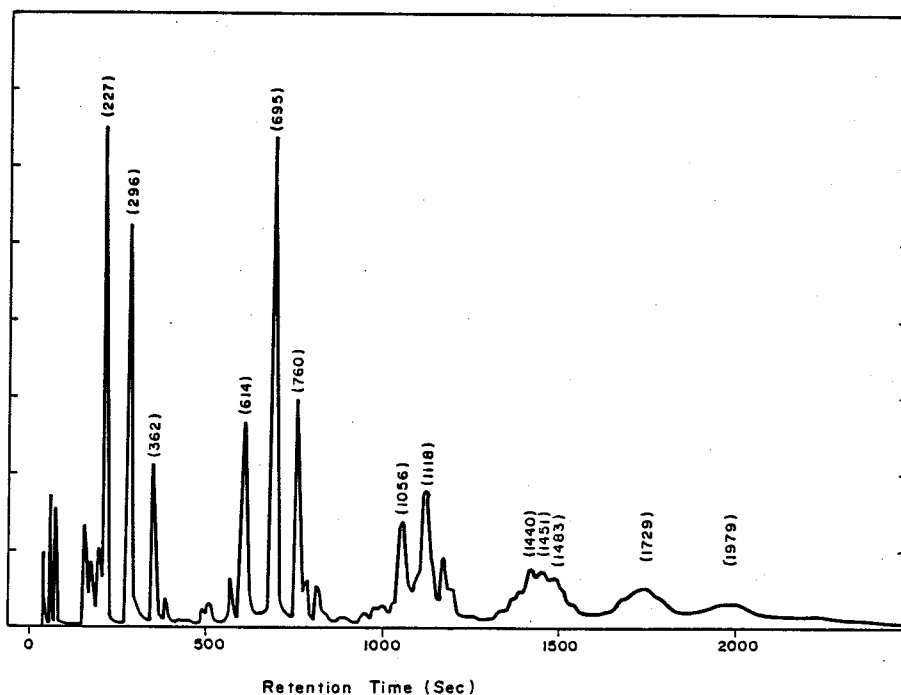


Fig. 3.12 Gas chromatographic trace of the liquid polycarbosilane which was obtained by vacuum distillation from the polycarbosilane mixture. () ; retention time (s)

Table 3.5 Retention time, numbers of the peak and area % on the gaschromatographic trace of the liquid polycarbosilane

Partition	Retention time t/s	Numbers of the peak	Area % ^{a)}
I	172 - 362	7	40.7
II	514 - 812	8	20.3
III	995 - 1197	6	12.2
IV	1330 - 1568	5	9.2
V	1633 - 2169	5	12.9
Total		31	95.3

a) Area % indicates the percentage by area on the gaschromatographic trace.

次いで、この留分を分別蒸留により15種類に分別した。その主要な成分についての沸点範囲および分別量 (wt%) を表 3.6 に示す。成分番号 7 以上のものは 3 mmHg の減圧下で蒸留を行ったので、1 気圧の場合に換算した値で沸点を表示した。これらの成分のうち主要なものについて、さらにガスクロマトグラフで分析した結果、表 3.7 に示すように、沸点 158 °C 以下の成分番号 6 以下のものはガスクロマトグラフでの区分 I、成分番号 7 ~ 9 は区分 II、成分番号 11 ~ 15 は区分 III、残留物は区分 IV 及び V に相当することが明らかになった。

Table 3.6 Boiling point and fraction of the distillate from liquid polycarbosilane

Distillate No.	Bp θ/°C	Fraction wt%
2	74 - 77	2.3
3	78 - 98	3.1
4	101 - 105	8.2
5	110 - 138	12.5
6	140 - 158	3.6
7	170 ^{a)}	13.1
8	210	5.1
9	230	12.8
11	250	1.0
12	255	5.5
15	290	7.1
Dregs	-	18.6

a) Distillate No. 7 - 15 were distilled by vacuum distillation at 3 mmHg. The boiling points are the 760 mmHg equivalents.

Table 3.7 The percentage by area on the gaschromatographic trace of the distillates from the liquid polycarbosilane

Partition	Percentage by area (%)				
	I	II	III	IV	V
Retention time(t/s)	172-362	514-812	955-1197	1330-1568	1633-2169
Distillation No.					
4	95.5	1.2	-	-	-
5	91.2	6.3	-	-	-
6	83.6	13.1	-	-	-
7	20.7	75.5	1.1	-	-
9	8.6	85.3	3.2	-	-
11	1.3	26.3	68.5	-	-
15	-	10.8	75.6	8.6	-
Dregs	-	2.1	10.6	36.1	45.3

分別した主要な留分の赤外スペクトルを図 3.13～3.15に示す。留分のスペクトルはいずれも、 2100cm^{-1} 、 1260cm^{-1} 、 1355cm^{-1} 、 1020cm^{-1} 、 830cm^{-1} にポリカルボシランと同一の吸収ピークがあり（図 2.1 (b)参照）、ポリカルボシラン特有のSi-CH₂-Si結合の吸収（ 1355cm^{-1} 、 1020cm^{-1} ）が認められることからポリカルボシランであることがわかる。しかし留分の場合はポリカルボシランの場合とは異なり、 1000cm^{-1} 以下の低波数側では吸収ピークが多く認められる。これは留分の分子量が比較的小さく、含まれている成分の数も少ないためと考えられる。

ポリカルボシランの骨格および官能基について、赤外スペクトルの低波数側で観察される一般的な吸収はSi-H、Si-CH₃の変角振動およびSi-Cの伸縮振動である。このうちSi-H結合の振動の場合、SiH基の変角振動は $770\sim 900\text{cm}^{-1}$ 、SiH₂基では $940\sim 960\text{cm}^{-1}$ にはさみ振動、 $820\sim 880\text{cm}^{-1}$ に縦ゆれ振動、SiH₃基では 950cm^{-1} に非対称変角振動がある^{11) - 13)}。

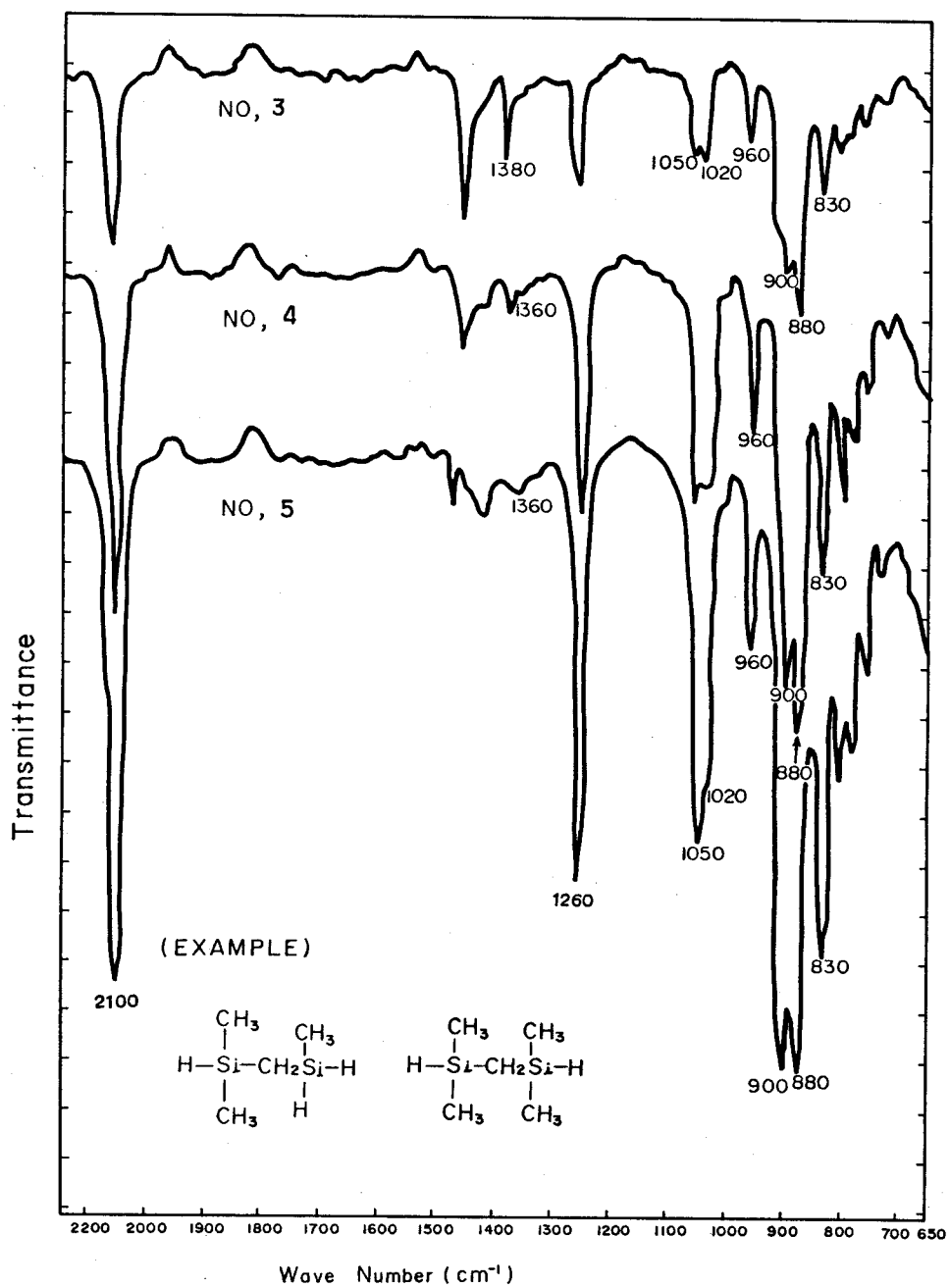
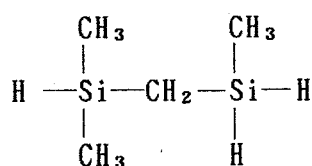


Fig. 3.13 IR spectra of the fractions (No. 3, 4, 5) which was obtained by fractional distillation from the liquid polycarbosilane.

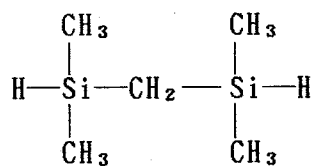
またSi-CH₃結合の変角振動の場合は、SiCH₃基およびSi(CH₃)₂基の横ゆれ振動が各々780 ~ 810 cm⁻¹、795 ~ 830 cm⁻¹にある^{11) - 13)}。Si-C結合の伸縮振動は非対称が700 ± 20 cm⁻¹、対称が625 ± 15 cm⁻¹と比較的低波数側にある¹²⁾。

ここで図3.13における留分2、3、4の1000 cm⁻¹以下の特徴的な吸収は830 cm⁻¹、880 cm⁻¹、900 cm⁻¹、960 cm⁻¹である。このうち960 cm⁻¹の中程度の吸収は、分別したすべての留分に認められる。960 cm⁻¹付近の吸収はSiH₂基のSi-Hのはさみ振動とSiH₃基の非対称変角振動が該当するが、ポリジメチルシランの熱分解反応からたとえSiH₃基が生成したとしても、465 °Cという高温の状態では反応性の高いSiH₃基が反応せずに残存することは考えにくいから、この吸収はSiH₂基のはさみ振動であると推定した。SiH₂基は820 ~ 880 cm⁻¹に縦ゆれ振動を伴うが、図3.13における880 cm⁻¹の吸収はこれに相当するものと考えられる。

留分3 ~ 5は沸点78 ~ 138 °Cの範囲にあり、二量体のヘキサメチルジシルメチレン¹⁴⁾ [(CH₃)₃SiCH₂Si(CH₃)₃]の沸点が134 °Cであることから、これらのガスクロマトグラフ分別区分Iに相当する留分は、化学式(1)および(2)で示すような鎖状二量体であると考えられる。



(1)



(2)

900 cm⁻¹と880 cm⁻¹の吸収は完全に分離しており、これも二量体であるテトラメチルシロキサン¹²⁾ [H(CH₃)₂SiOSi(CH₃)₂H]における吸収と類似している。

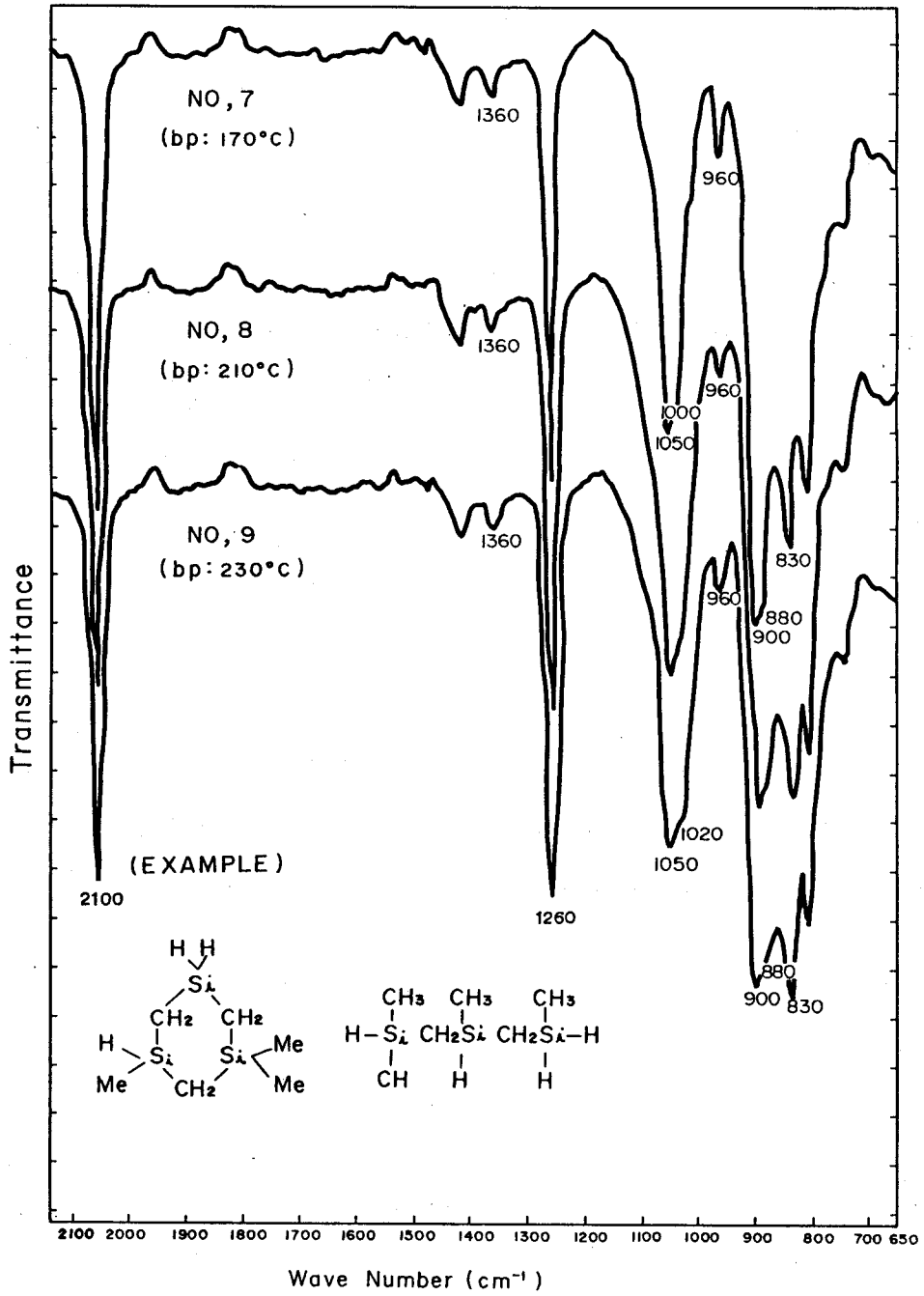


Fig. 3.14 IR spectra of the fractions (No. 7, 8, 9) from the liquid polycarbosilane.

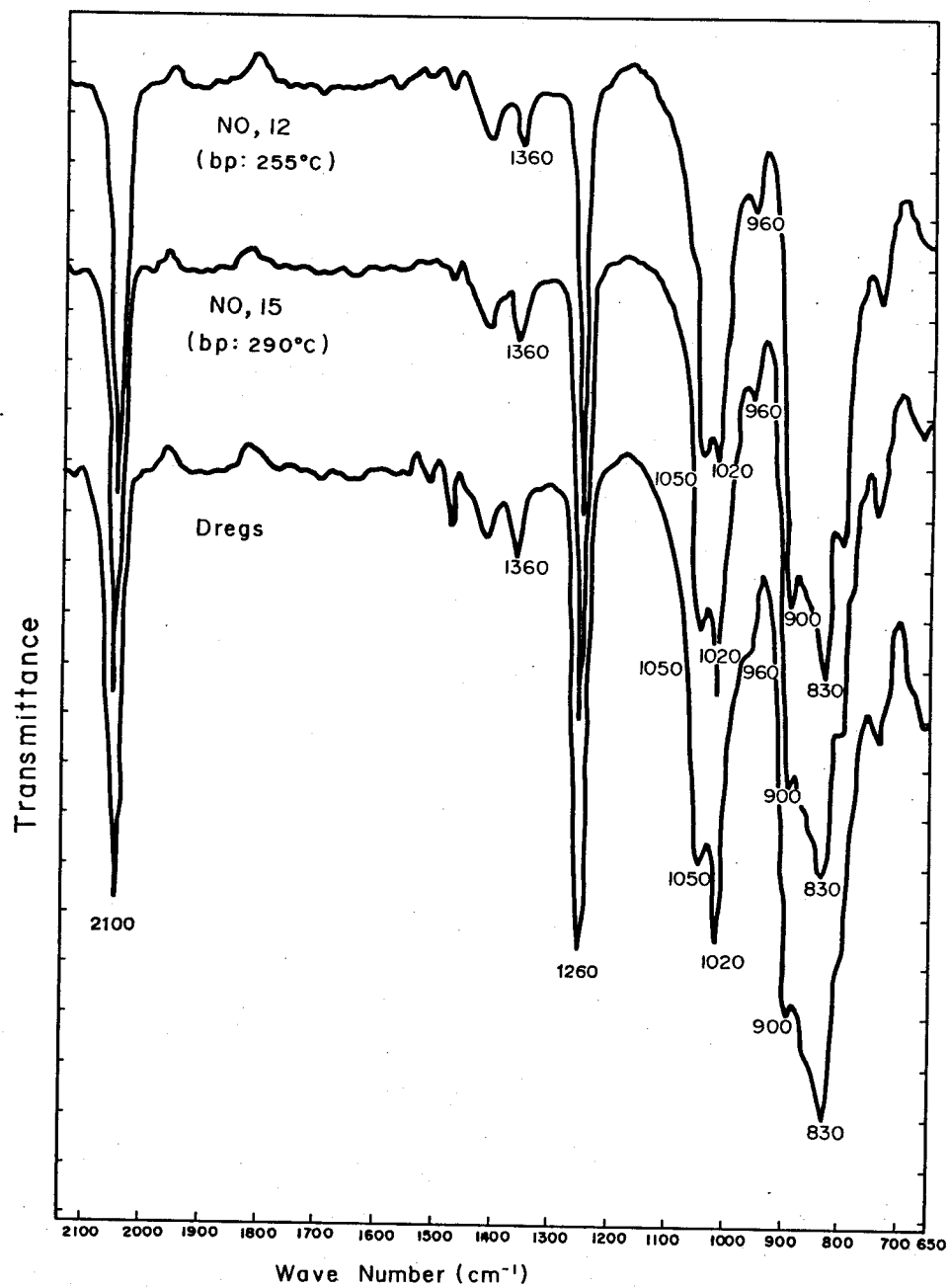
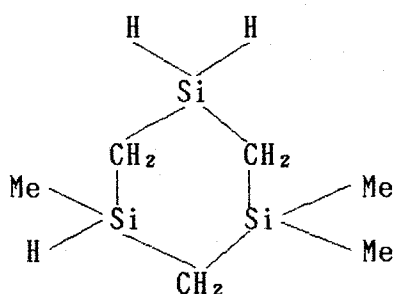


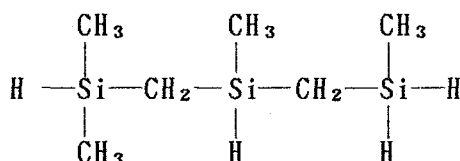
Fig. 3.15 IR spectra of the fractions (No. 12, 15) and dregs from the liquid polycarbosilane.

図3.14で示した留分7～9の沸点範囲170～230℃の赤外スペクトルでは900 cm⁻¹、880 cm⁻¹の吸収が完全に分離しておらず、700～830 cm⁻¹の吸収が簡単になっている。三量体のオクタメチルトリシルメチレン¹⁴⁾

$[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ 、ヘキサメチルシクロトリシルメチレン¹⁴⁾ $[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_3]$ の沸点が各々206℃、201℃であることを考慮すると、区分Ⅱの留分は、たとえば化学式(3)、(4)に示すような環状または鎖状の三量体のポリカルボシランと推定される。



(3)



(4)

図3.15における留分11、15、釜残の赤外スペクトルでは830 cm⁻¹の吸収が非常に強く、960、900、880 cm⁻¹の吸収は減少している。

一方、1050 cm⁻¹と1020 cm⁻¹の吸収が完全に分離すると同時に1020 cm⁻¹の吸収が増大する傾向にある。また1360 cm⁻¹の吸収も増大しており、固体状ポリカルボシランの吸収に近くなっている。これはシルメチレン結合の骨格が増大しているためと考えられる。

図3.13～図3.15でのポリカルボシランの留分の吸収ピークの変化をまとめてみると、960 cm⁻¹と880 cm⁻¹の吸収は高沸点になるにしたがい、ほぼ同じ傾向で減少している。これはさきに推定したように、両ピークともSiH₂基に起因するSi-H変角振動である可能性を示している。また900 cm⁻¹と830 cm⁻¹の吸収ピークの変化を比較してみると、低沸点成分では900 cm⁻¹の吸収は830 cm⁻¹の吸

Table 3.8 The absorbance ratio (A_{2100}/A_{1260}) in IR spectra on the distillates from the liquid polycarbosilane

	Distillate No.								
	2	3	4	7	8	9	12	15	Dregs
A_{2100}/A_{1260}	1.71	1.48	1.25	1.11	0.97	0.95	0.91	0.94	0.89

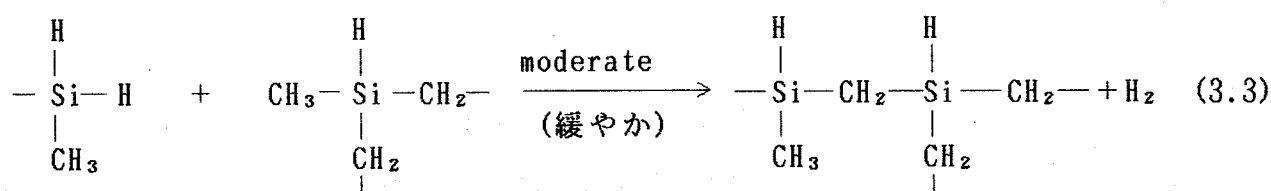
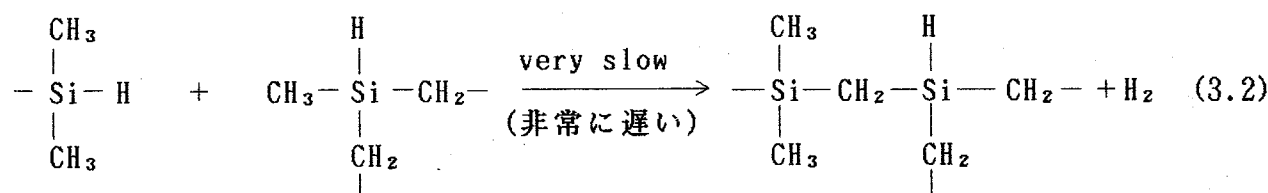
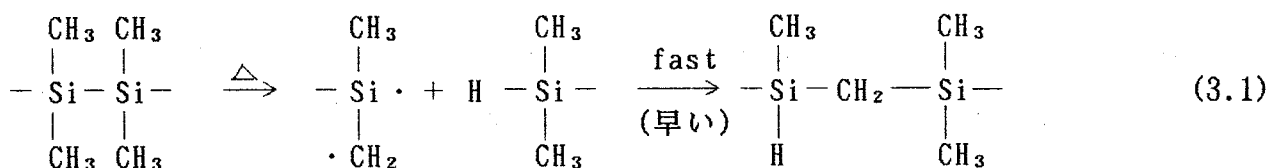
収に比べて大きいのが、高沸点になるにしたがって減少し、留分8ではほぼ同じであるのに対して、留分9では830 cm^{-1} の吸収ピークが大きくなっている。

一方、2100 cm^{-1} (Si-H伸縮振動) および1260 cm^{-1} (Si-CH₃対称変角振動) の関係を吸光度比 A_{2100}/A_{1260} でみると、表3.8に示すように、高沸点成分になるほど減少し、留分8では0.97と両ピークは同じようになり、留分8より高沸点の成分では1260 cm^{-1} の吸光度が大きくなる。この傾向は900 cm^{-1} と830 cm^{-1} の関係とはほぼ一致する。このことから900 cm^{-1} は2100 cm^{-1} に対応するSi-Hの変角振動と推定できる。また830 cm^{-1} はSi-CH₃の横ゆれ振動が主要な吸収である。以上からSiH基を含むポリカルボシラン留分の構造単位の特性吸収は次のように整理することができる。

構造単位	波数 (cm^{-1})
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_{\frac{1}{2}} - \text{Si} - (\text{CH}_2)_{\frac{1}{2}} \\ \\ \text{H} \end{array}$	830 (Si-CH ₃ 横ゆれ振動)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_{\frac{1}{2}} - \text{Si} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	900 (Si-H 変角振動) 830 (Si-CH ₃ 横ゆれ振動)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_{\frac{1}{2}} - \text{Si} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	960 (SiH ₂ はさみ振動) 880 (SiH ₂ 縦ゆれ振動)

これらポリカルボシラン合成反応で副生した留分の構造はポリカルボシランの生成反応過程と密接な関係があると考えられる。オートクレーブ中におけるポリカルボシランの高温高圧反応の際の温度は460℃、圧力は60気圧と仮定した場合、沸点約240℃(1 atm)以下の低分子量のカルボシランは気相として存在し、250℃以上の高沸点のカルボシランは液相中に存在するものと考えられる。このことから留分9以下の沸点のカルボシランは気相で平衡関係にあり、留分11以上の沸点のカルボシランは液相側で平衡関係にあるものと考えられる。

これらの留分の中にSiH₂の存在の可能性が認められたことは、SiH₂基が橋かけ反応によるSi-CH₂-Si結合の生成に関与している可能性があるものと推定される。矢島らによれば^{3) 9) 15)}ポリカルボシランの生成反応の機構は、最初にポリジメチルシランのラジカル転位反応(反応式(3.1))によりシルメチレン結合をもつカルボシランが生成し、次いでSiH基による脱水素縮合反応(反応式(3.2))により高分子化するものと推定している。



しかし SiH_2 基が存在した場合、 $=\text{SiH}_2$ は $\equiv\text{SiH}$ に比べて反応性が高い¹⁶⁾ため反応式(3.2)の SiH 基による脱水素縮反応に優先して SiH_2 基による脱水素橋かけ反応(反応式(3.3))が起こるものと考えられる。

オートクレーブ中、460℃の高温での長時間(13h)の反応により得られたポリカルボシラン中に多量の SiH 基が存在することからも SiH 基が関与する反応はきわめて遅いことが推定される。これに比べて、 SiH_2 基は反応の際、気相状態での低沸点留分中には存在するものの、高沸点になるほど減少し、反応中液相で存在する高沸点留分ではごくわずかしか存在しないということは、 SiH_2 基の反応への関与を裏づけているといえよう。

したがって転位反応で生成したポリカルボシランの高分子化は反応式(3.3)に示すような SiH_2 基による橋かけ反応が主反応になっているものと考えられる。

3.4 考 察

本章では炭化ケイ素繊維の前駆物質として最も適したポリカルボシランは、どのような特性をもっているかを明らかにする目的で、特にゲル浸透クロマトグラフによる分子量分布と紡糸性、不融化性、繊維特性との関係を検討した。その結果、ポリカルボシランの成分のうち分子量4200以上の高分子量成分の含有比率が紡糸性、不融化性、繊維特性のすべてに大きく影響していることが明らかになった。すなわち高分子量成分が増大するほど、紡糸性は低下し、不融化性、繊維特性は向上する。

このように炭化ケイ素繊維の製造工程および特性に影響を与えるポリカルボシランの物理特性(融点、粘度)については3.2項で考察したので、ここでは分子量の相違によるポリカルボシランの化学構造の相違について考察してみたい。

ポリカルボシランは500～30000と非常に広範囲の分子量分布をもっている。そこでポリカルボシランを溶剤分別法により分子量の異なる成分に分別し、その赤外吸収スペクトルを測定した。分別溶剤はヘキサンとアセトン混合溶剤を

用い、まず100 %アセトンで溶解抽出後、不溶物をアセトン/ヘキサン=9/1で溶解抽出を行い、順次ヘキサンの混合比率を増加させる逐次溶解分別法で7種の成分に分別した。分別成分の平均分子量と赤外吸収スペクトルの吸光度比との関係を図3.16に示す。図から A_{2100}/A_{830} および A_{1260}/A_{830} は、高分子量になるにしたがい減少するのに対して A_{1020}/A_{830} は増大している。これは高分子になるにしたがい、Si-H結合、Si-CH₃結合などの官能基は減少し、Si-CH₂-Si結合の骨格が増大することを示している。したがってポリカルボシランの高分子量成分は次ページの構造模式図(5)に示すように、低分子量成分(6)に比べSi-CH₂-Siの橋かけが多い環状構造になっていると考えられる。

その結果、高分子量成分は、融点、粘度が高く溶融紡糸を困難にするが、橋かけ構造が発達しているため無機化したのちも、ち密な結晶粒子に転換し、優れた機械特性をもつものと推定される。

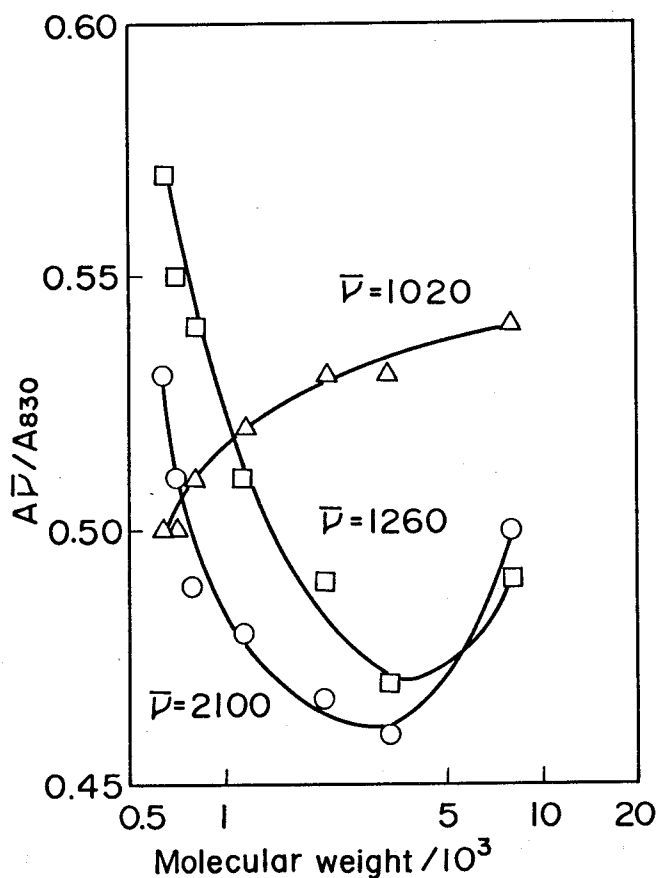
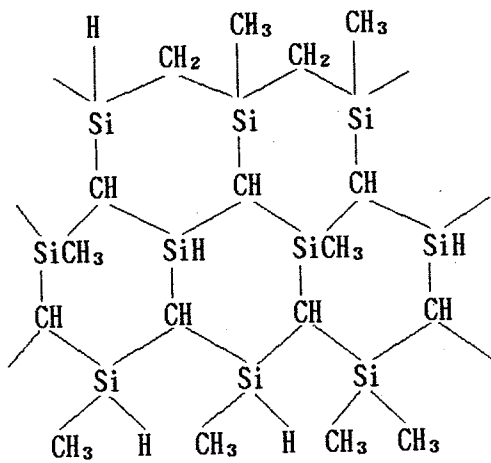
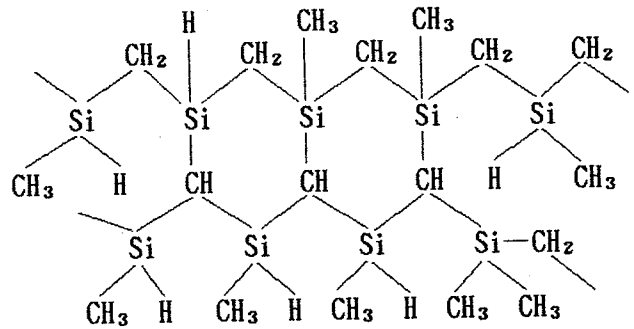


Fig. 3.16 Dependence of A_p/A_{830} on molecular weight of polycarbosilane.



(5) 高分子成分



(6) 低分子成分

3.5 結 論

炭化ケイ素繊維の前駆物質であるポリカルボシランについて比重、融点、ゲル浸透クロマトグラフによる分子量分布、溶融体粘度を測定し、これらの特性と炭化ケイ素繊維の製造に必要な紡糸性と不融化性ならびに繊維特性との関係を検討した。特に分子量分布についてはゲル浸透クロマトグラムのピークを高分子、中間分子、低分子の3つの成分に分割し、各々の面積比率を W_H 、 W_M 、 W_L として分子量分布の指標とした。

その結果、次のことが明らかになった。

- (1) 紡糸性は分子量分布比 W_M / W_H が増大するほど向上し、不融化性、繊維特性は、逆に W_M / W_H が低いほど良い。したがって双方を満たすためには、ポリカルボシランを適切な W_M / W_H にコントロールする必要がある。
- (2) ポリカルボシランの融点は、180 ~ 220 °Cが適当である。220 °C以上では紡糸が困難となり、180 °C以下では不融化の際融着する。
- (3) 溶融体粘度は、分子量分布と融点の双方と強い関連をもち、紡糸性、不融化性、繊維特性を適切に示す有効な指標である。300 °Cの溶融体粘度が50ポイズ前後のポリカルボシランが紡糸性、不融化性、繊維特性とも、最も優れ

ている。

以上から炭化ケイ素繊維を工業的に製造する際の、ポリカルボシランの管理特性および管理水準が明らかになった。

さらに、密閉高圧下において合成されたポリカルボシランについて、その低分子留分を赤外吸収スペクトルで構造解析し、反応機構を考察した。

その結果、ポリジメチルシランの高温分解反応において、ラジカル転位反応により生成したカルボシランの橋かけ高分子化反応は、従来、推定されたSi-H結合よりむしろSiH₂結合が優先的に関与している可能性のあることを見いだした。

参考文献

- 1) S. Yajima , J. Hayashi , M. Omori , Chem . Lett., (1975) 931.
- 2) S. Yajima , K. Okamura , J. Hayashi , Chem . Lett., (1975) 1209.
- 3) S. Yajima , Y. Hasegawa , J. Hayashi , M. Iimura , J. Mater. Sci., 13, 2569 (1978).
- 4) “JISR7202 高純度黒鉛素材の物理試験方法” 日本規格協会 (1979).
- 5) 仁田勇 “X線結晶学”, 下巻, 丸善, (1961) P.489.
- 6) G. Fritz , J. Grobe , D. Kummer , Adv. Inorg . Chem . Radiochem., 7 , 349 (1965).
- 7) H. Sakurai , R. Koh , A. Hosomi , M. Kumada , Bull . Chem . Soc . Japan., 39 , 2050 (1966).
- 8) K. Shiina , M. Kumada , J. Org . Chem., 23 , 139 (1958).
- 9) 岡村清人 , 長谷川良雄 “炭化ケイ素材料”, CMC , (1985) P.27.
- 10) 長谷川良雄 , 岡村清人 , 日化 , 3 , 564 , (1985).
- 11) 熊田誠, 大河原六郎編 “有機ケイ素化学” 槇書店 (1959) P.319.
- 12) 大河原六郎, 崎山稔, “化学の領域増刊45号赤外吸収スペクトル第13集” 南江堂 (1961) P.127.

- 13) 中島功, 有我欣司編 “けい素樹脂” 日刊工業新聞社 (1970) P.217.
- 14) 熊田誠, 大河原六郎編 “有機ケイ素化学” 槇書店 (1959) P.176.
- 15) 矢島聖使, 工業材料, 27 (5), 99 (1979).
- 16) 熊田誠, 大河原六郎 “有機ケイ素化学” 槇書店 (1959) P.65.

第4章 不融 化 (ポリカルボシラン繊維の酸化橋かけ反応)

4.1 ま え が き

炭化ケイ素繊維の製造工程のうち不融 化工程は、溶融紡糸されたポリカルボシラン繊維を融着させずに焼成し、炭化ケイ素繊維を製造するための重要な工程である。ポリカルボシラン繊維の不融 化は空気中での熱処理が一般的^{1) 2)}である。

岡村らは³⁾不融 化前後のポリカルボシランの繊維の赤外吸収スペクトルおよび元素分析から、不融 化は酸化によって取り込まれた酸素による橋かけ反応であるとしている。しかし未だ反応の詳細および反応機構は解明されていない。

不融 化工程は炭化ケイ素繊維の骨格形成のうえで最も重要な工程であり、不融 化条件により炭化ケイ素繊維の特性は大きな影響を受ける。炭化ケイ素繊維の試作を始めた当初は、不融 化条件によっては、焼成後繊維が融着し、まったく製品が得られなかったり、得られても強度が弱く引張ると切れてしまうことを何度か経験した。そこで工業的に安定した製造条件と工程管理の指標を見いだすため、不融 化によるポリカルボシランの特性変化を詳細に検討するとともに、不融 化反応機構を明らかにすることを試みた。これを4.2で述べる。さらに不融 化条件が焼成後の炭化ケイ素繊維の特性および構造に及ぼす影響を検討した。これについては4.3で述べる。

4.2 ポリカルボシランの酸化橋かけ反応

4.2.1 実験方法

(1) ポリカルボシランの合成

ポリジメチルシラン300 g を2 ℓオートクレーブに入れ470 °C、4時間の密閉加圧熱分解重合を行わせた。反応時の圧力は0 ~ 最高62 kg cm⁻² (ゲージ圧)であった。反応生成物200 g をヘキサン1 ℓに溶解し、濾過して不溶物

を除去し、溶媒を留去したのち250℃、1～3 mmHgで減圧蒸留を行って低分子成分を留去し、淡黄色固形のポリカルボシラン 160g を得た。

得られたポリカルボシランについて比重、融点、ゲル浸透クロマトグラフ (GPC)、赤外分光分析および、熱重量分析 (TGA)、示差熱分析 (DSC)を行った。

(2) 不融化

本研究はポリカルボシランの不融化における基本的知見を得ることを目的として試料はポリカルボシラン粉末を用いた。

先に合成したポリカルボシランを乳鉢で粉碎したのち、篩別し325メッシュ以下の粉末にした。試料はガラス製秤量ビン (60mmφ×40mm) に約2g 精秤し、振動を与えて粉末の深さが均等になるように充填した。この時の粉末充填坪量は約70mgcm⁻²であった。ポリカルボシラン粉末を充填した秤量ビンを熱風循環式乾燥機に入れ、150～190℃の10℃毎で1～8時間の酸化処理を行った。実験温度までの昇温は150℃から10℃毎に各1時間処理し所定時間まで昇温した。すなわち、190℃処理の場合150℃、160℃、170℃、180℃で各1時間ずつ保持して段階的に昇温し190℃まで到達させた。酸化処理後の試料については重量変化、赤外分光分析、ヘキサンおよびテトラヒドロフラン (THF) に対する溶解性を測定し、融点およびGPC は測定可能な試料のみ測定した。

(3) 窒素雰囲気下での熱処理

酸化処理後のポリカルボシラン粉末のうちで重量増加率が3～9.5%の6水準の試料について窒素雰囲気中での熱処理を行った。酸化ポリカルボシランの粉末約1g を耐熱ガラス製の容器 (28mmφ×200mm) に入れ、窒素ガスを2ml min⁻¹で流しながら円筒状のバンドヒーターで加熱した。加熱温度は260℃～480℃の範囲で2～3水準、加熱速度は酸化重量増加率6.2%以下の不融化が不十分な試料では20℃h⁻¹、酸化重量増加率8.2%以上の不融化が完了した試料では100℃h⁻¹で昇温した。

熱処理後の試料については、THF に対する溶解性および粉末の融着の有無

を観察するとともに、赤外分光分析で特性吸収の変化を測定した。

(4) 測定方法

ポリカルボシランの融点はメトラー社製全自動融点測定装置 (PF-61 型) を使用し、2.3.2 で述べた方法で測定した。光が透過しはじめる温度を融解開始温度 (T_s) とし、試料が融解し光透過曲線が急激に上昇する変曲点の温度を融解完了温度 (T_m) とした。

ゲル浸透クロマトグラフには東洋曹達(株)製高速液体クロマトグラフ (HLC-801A型) を使用し、カラムは同社製G2000HおよびG4000Hを各2本ずつ直列につなぎ、検知器は示差屈折計を用いた。試料はTHF 溶液 (65mgPCS/3mℓ THF) とし、流速 1mℓ min^{-1} 圧力 8 kg cm^{-2} で測定した。平均分子量は標準ポリスチレンにより溶出量と分子量の関係を測定し、これをもとに M_n 、 M_w を算出した。TGA とDSC は理学電機(株)製差動熱量てんびん装置 (TGA-DSC) を使用し、空气中、試料重量 3 mg、昇温速度 5 °C min^{-1} で測定した。

赤外分光分析は日本分光(株)製赤外分光分析装置 (TRA-1 型) を使用し、KBr 錠剤法でポリカルボシラン 1mg に対しKBr 200mg の濃度で測定した。

ヘキサンおよびTHF に対する溶解性は各々の溶剤20mℓ に対しポリカルボシラン粉末約100mg を入れ溶解性を観察した。ゲル状または不溶の試料については溶液にメタノールを加え、白濁するものは一部可溶、透明なものは不溶と判定した。酸化重量増加率は酸化処理前と処理後の試料重量をシリカゲルデシケータ中に1時間以上放置したのち精秤し、下記の式から算出した。

$$\Delta W/W = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

$\Delta W/W$: 酸化重量増加率 (%)

W_1 : 処理前重量 (g)

W_2 : 処理後重量 (g)

酸素の元素分析は堀場製作所製、酸素窒素同時分析装置 (EMGA-2200) を用い試料 3 mg を黒鉛ルツボに入れHeガス中2500°C 以上で加熱し、発生したCOガス

を赤外吸収スペクトルを応用した検出器で検出し、酸素量を算出した。ケイ素はアルカリ融解後重量法で、炭素および水素は石炭分析のJIS M 8813に準ずる燃焼容量法でそれぞれ測定した。

4.2.2 実験結果および考察

(1) ポリカルボシランの特性

試料として使用したポリカルボシラン粉末の比重、融点、GPC から算出した平均分子量、および元素分析値を表 4.1 に示す。

次に不融化試験の予備調査としてポリカルボシランの空気中でのTGA-DSC測定結果を図 4.1 に示す。

発熱は170 ~180 °C、重量増加は210 °C付近から始まっており、立上がりの温度に若干のずれがある。これは昇温速度が5 °C min⁻¹と急速であるためと考えられる。重量は発熱量に伴って増加しているが、DSC の発熱ピークの275 °C以上で重量増加は止まり一定となっている。

(2) ポリカルボシランの酸化による重量増加

ポリカルボシラン粉末を空気中で150 ~190 °Cの各温度で1 ~8時間酸化処理し、各々の重量増加率 ($\Delta W/W$)を測定した結果を図 4.2 に示す。

Table 4.1 Characteristics of polycarbosilane

d_4^{25}	Mp/°C		Chemical composition/wt%					
	Ts	Tm	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Si	O	C	H
1.116	176	194	1,470	2,980	45.9	0.63	41.4	8.36

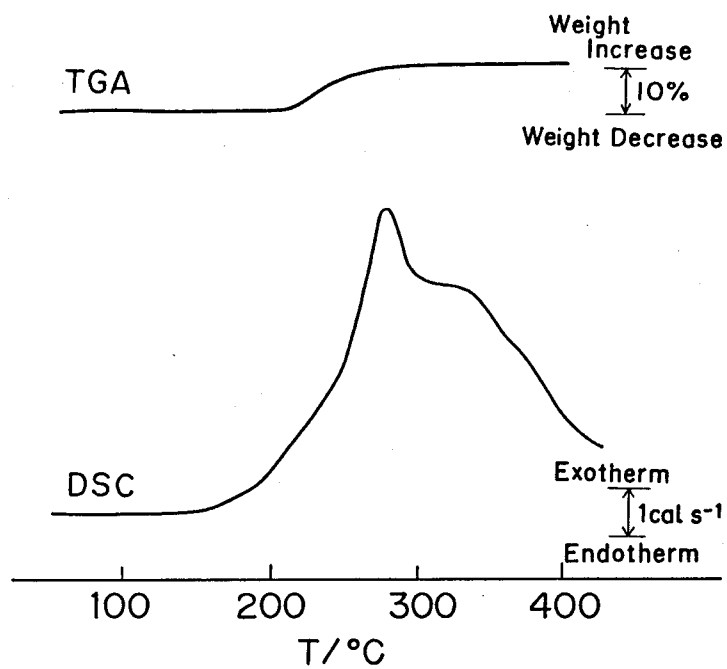


Fig. 4.1 TGA-DSC curves of polycarbosilane in air.
Heating rate; 5°C min^{-1} .

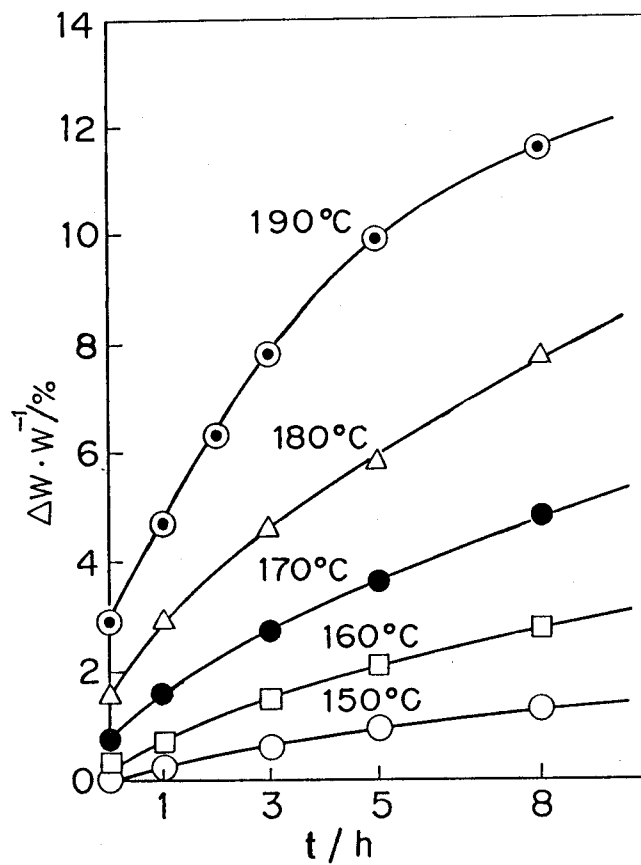


Fig. 4.2 Dependence of $\Delta W/W$ on time of oxidation treatment in air at various temperature.

$\Delta W/W$ は酸化処理温度および時間の増加に伴い増大する。特に時間当たりの $\Delta W/W$ は酸化処理温度上昇に伴い、増加する傾向にある。各酸化処理温度について 0 から 3 時間までの 1 時間当たりの $\Delta W/W$ を算出し図 4.3 に示した。

$(\Delta W/W) h^{-1}$ は酸化反応速度に比例する数値と考えられるが、ポリカルボシランの反応速度は 170 ~ 180 °C の間で屈曲点を生じ、180 °C 以上では増加している。これは 180 °C 以上では 170 °C 以下での反応とは異なる新たな反応が加わったためと考えられる。これに関しては、(4) 項にて詳細に述べる。ポリカルボシランの酸化による重量増加はポリカルボシランに酸素が導入されたためと考えられるが、一部試料については元素分析で酸素量を測定し $\Delta W/W$ との関係を検討した。結果を図 4.4 に示す。

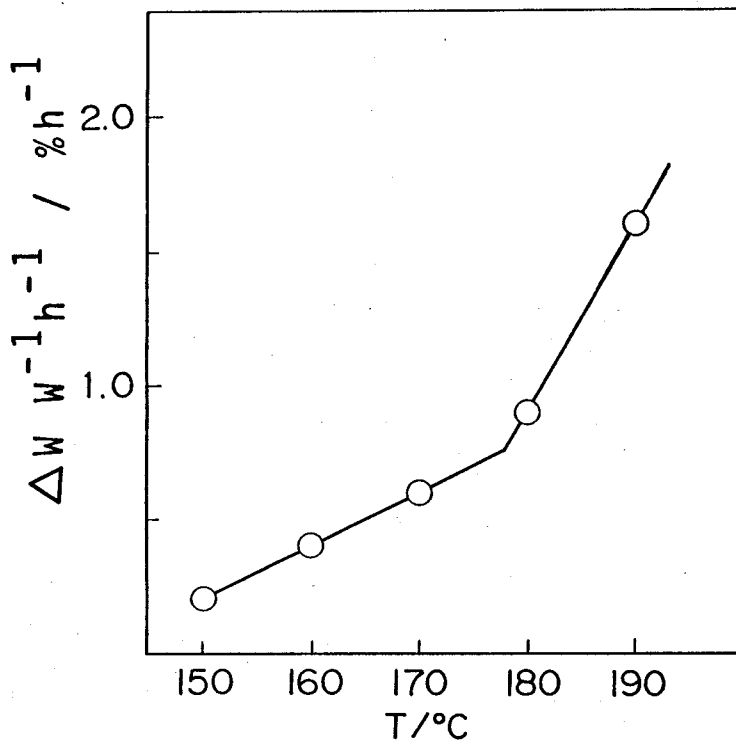


Fig. 4.3 Relation between the rate of $\Delta W/W$ and temperature of oxidation treatment.

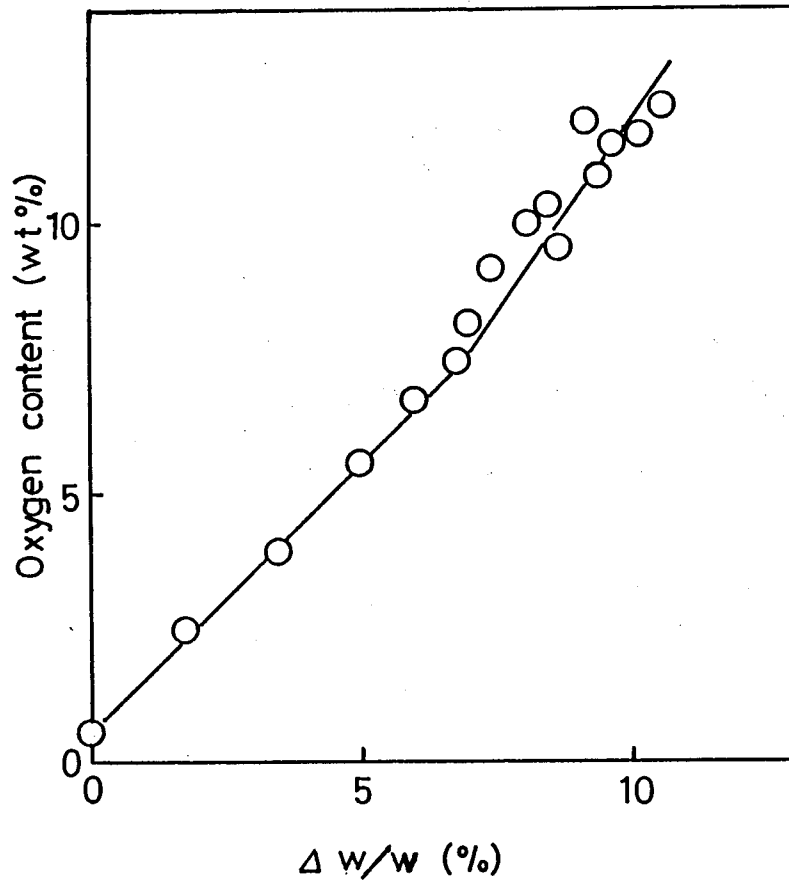


Fig. 4.4 Relation between $\Delta W/W$ and oxygen content.

$\Delta W/W$ と酸素量の関係は、 $\Delta W/W$ が7%以下では45°の直線関係にあり、表4.1に示したように処理前のポリカルボシランに含有されている約0.6%の分だけ酸素量が多くなっている。したがって重量増加率は酸化によって導入された酸素量と等しいといえる。また $\Delta W/W$ が7%以上では、データはばらついているが、酸素量は $\Delta W/W$ に比べ増加する傾向にある。このデータのばらつきと酸素量の増加は、図4.3で示された傾向と同様に高温領域ではいくつかの複雑な反応が行われているためと推定される。これらの詳細説明については、(4)項にて述べる。

(3) 酸化ポリカルボシランの融点、GPC による平均分子量、溶剤溶解性

空气中で160 ~190 °Cの酸化処理を行ったポリカルボシラン粉末について酸化重量増加率 ($\Delta W/W$)、融点、ゲル浸透クロマトグラフによる平均分子量およびヘキサン、THF に対する溶解性を調べた。表 4.2 に各々の酸化処理条件と各特性の変化を示す。酸化ポリカルボシランは、 $\Delta W/W$ が5.0 %では一部融解するだけで融解完了温度(T_m)はなくなり、ヘキサンに対し不溶となる。さらに $\Delta W/W$ が7.1 %では融解開始温度(T_s)も検知不能となり、THF 溶液中ではゲル化し一部不溶となる。図 4.5 にTHF に可溶な領域でのゲル浸透クロマトグラムを示したが、酸化処理が進むにつれて溶出量48mlすなわち標準ポリスチレンから算出した分子量では9000の高分子側のピークが増大し、高分子側へのテーリングが広がり \bar{M}_w/\bar{M}_n が増大する。

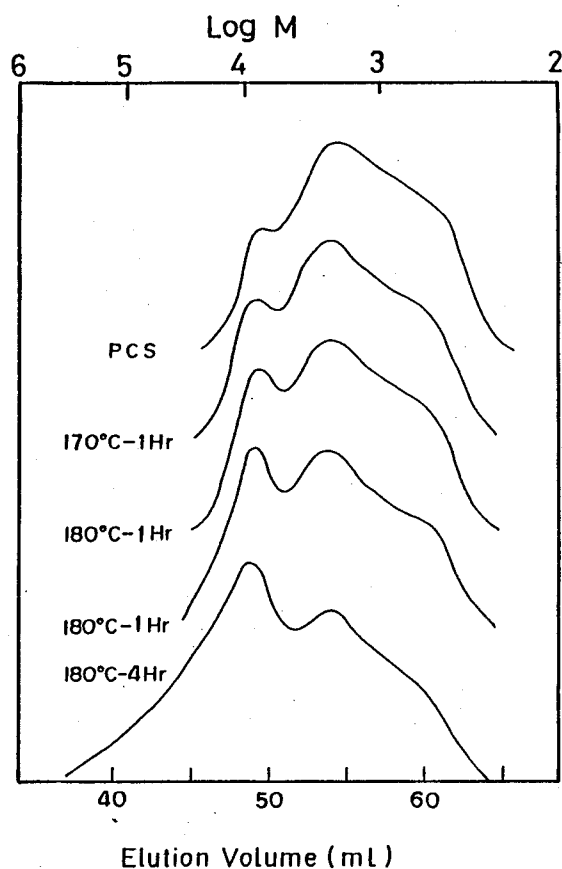


Fig. 4.5 Elution curves of GPC on polycarbosilane at various conditions of oxidation treatment in air.

Table 4.2 Mp, \bar{M} , solubility in THF of PCS after heat treatment in air

No.	Heat treatment		$\Delta w/w$ %	Mp/°C		\bar{M} a)			Solubility b)	
	°C	h		Ts	Tm	Mn	Mw	Mw Mn ⁻¹	Hexane	THF
PCS	-	-	-	176	194	1470	2980	2.0	sol.	sol.
101	160	1	0.6	178	205	1490	3130	2.1	sol.	sol.
201	170	1	1.6	185	247	1600	3490	2.2	sol.	sol.
301	180	1	3.3	211	278	1700	3780	2.2	sol.	sol.
304	180	4	5.0	235	- d)	1920	4930	2.6	insol.	sol.
306	180	6	6.5	273	- d)	2660	16600	6.3	insol.	sol.
307	180	7	7.1	- c)	- d)	- e)	- e)	- e)	insol.	gel
308	180	8	7.6	- c)	- d)	- e)	- e)	- e)	insol.	gel
310	180	10	8.5	- c)	- d)	- e)	- e)	- e)	insol.	gel
405	190	5	9.9	- c)	- d)	- e)	- e)	- e)	insol.	insol.
409	190	9	11.9	- c)	- d)	- e)	- e)	- e)	insol.	insol.

a) \bar{M} : mean molecular weight measured by GPC

b) sol. : soluble, insol. : insoluble

c) non-indicated

d) non-melted

e) The sample could not be measured by GPC because it was insoluble in THF.

ポリカルボシランの不融化は、紡糸したポリカルボシラン繊維を高温で熱処理し、無機化する際、形状を保持させるとともに、繊維同士の表面融着を防止するために行うもので、ごく一部でも融解すると繊維表面に欠陥が生ずる。したがって T_s の消滅が不融化の完了を意味する。この不融化完了点は、 $\Delta W/W$ が7.1 %であるといえる。したがって $\Delta W/W$ 約7 %が融解と不融の分岐点であることがわかった。

(4) 酸化ポリカルボシランの赤外吸収スペクトル

空气中酸化処理後のポリカルボシランについて赤外吸収スペクトルの変化を測定した。そのうち180 °Cで処理したポリカルボシランのスペクトルの変化を図4.6に示す。

赤外吸収スペクトルにおけるポリカルボシランの特徴的な吸収は、2950、2900 cm^{-1} (C-H 伸縮振動)、2100 cm^{-1} (Si-H伸縮振動)、1355 cm^{-1} (Si-CH₂-Si結合のCH₂ 変角振動)、1260 cm^{-1} (Si-CH₃変角振動)、1020 cm^{-1} (Si-CH₂-SiのCH₂ 縦ゆれ振動)、830 cm^{-1} (Si-CH₃の横ゆれ振動)が観測される。酸化処理後のポリカルボシランのスペクトルにおける特徴的な変化は、2100 cm^{-1} のSiHのピークが減少するとともに、新たに3400 cm^{-1} 付近にSi-OH伸縮振動^{4) 5)}の幅広いピークおよび、1740 cm^{-1} 付近にC=Oの伸縮振動⁴⁾のピークが現れることである。

酸化処理後のポリカルボシランの赤外吸収スペクトルにおける変化を、波数 $\bar{\nu}$ と $\bar{\nu}'$ の各々の吸光度比 ($A_{\bar{\nu}}/A_{\bar{\nu}'}$) と $\Delta W/W$ の関係で検討した。ここで特性吸収 $\bar{\nu}'$ としては2950 cm^{-1} (C-H)を選び、 $\bar{\nu}$ としては3400 cm^{-1} (Si-OH)、2100 cm^{-1} (Si-H)、1260 cm^{-1} (Si-CH₃)を用いた。2950 cm^{-1} の吸収はポリカルボシランの基本構造であるシルメチレン結合および、Si-CH₃におけるC-H結合に起因するものであるが、酸化反応の影響を受けにくいと想定され、かつ実測吸光度の変化も少ないことから分母として選定した。結果を図4.7に示す。

重量増加率が增大するにつれ A_{3400}/A_{2950} は増大し、 A_{2100}/A_{2950} は減少する。すなわちSiH結合のHが減少しSiOH結合が増大することを示している。

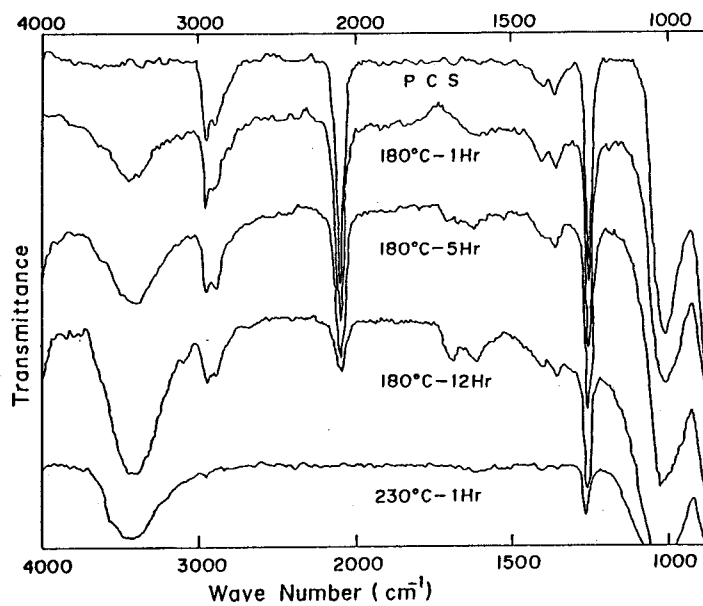


Fig. 4.6 IR spectra of polycarbosilane after oxidation treatment in air.

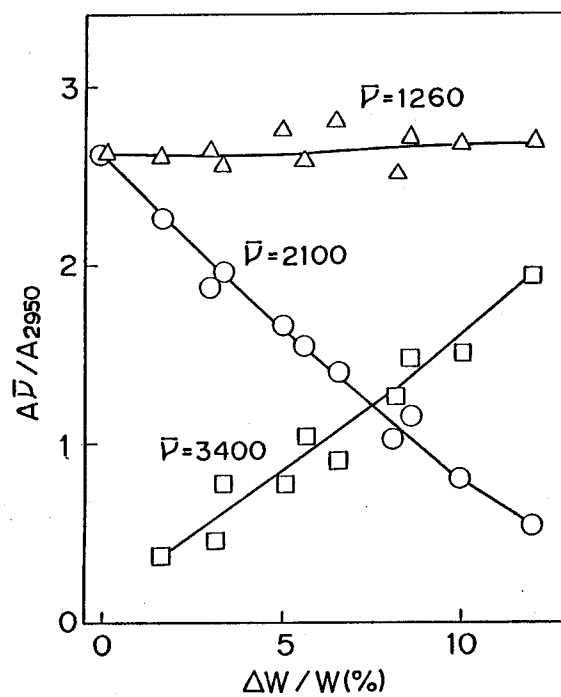


Fig. 4.7 Relation between $\Delta W/W$ and $A_{\bar{\nu}} / A_{2950}$ of polycarbosilane.

一方 A_{1260}/A_{2950} は $\Delta W/W$ が増加しても、ほとんど一定である。これは同じ系統の特性吸収同士の比であるため当然のことであるが、図 4.6 に示した 230°C 、1 時間の酸化処理品 ($\Delta W/W$ 17%) では、 2950cm^{-1} の C-H と 1260cm^{-1} の Si-CH₃ は明らかに減少している。したがって SiCH₃ の変化を詳細に検討するため、特性吸収の吸光度について検討した。すなわち酸化処理前後のポリカルボシラン粉末を KBr 錠剤法で一定濃度 (PCS1mg/KBr200mg)、一定厚さの条件で赤外吸収スペクトルを測定し、Beer と Lambert の法則から吸光度 ($A=\log_{10}I_0/I$) を算出した。また、酸化反応の結果、生成することが予想されるシロキサン結合 (Si-O-Si) は、一般に $1020\sim 1090\text{cm}^{-1}$ にその伸縮振動が観測されるが、ポリカルボシランでは 1020cm^{-1} に Si-CH₂-Si の縦ゆれ振動⁶⁾⁷⁾ の大きな吸収が存在するため、顕著なピークとして表れない。したがって 830cm^{-1} Si-CH₃ の伸縮運動を分母として補正した A_{1020}/A_{830} で Si-O-Si の生成度合を検討した。 A_{1260} 、 A_{2100} 、および A_{1020}/A_{830} の変化を図 4.8 に示す。

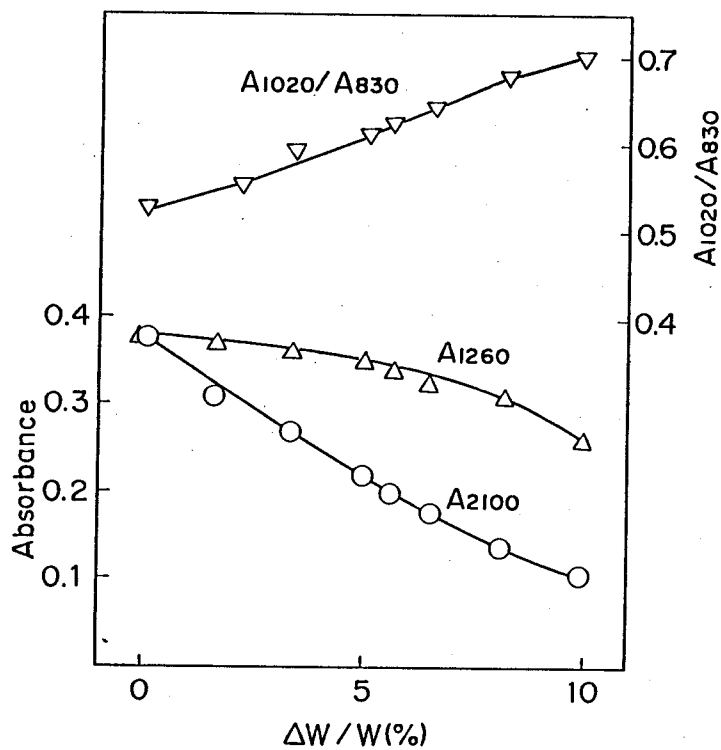
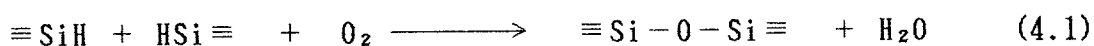


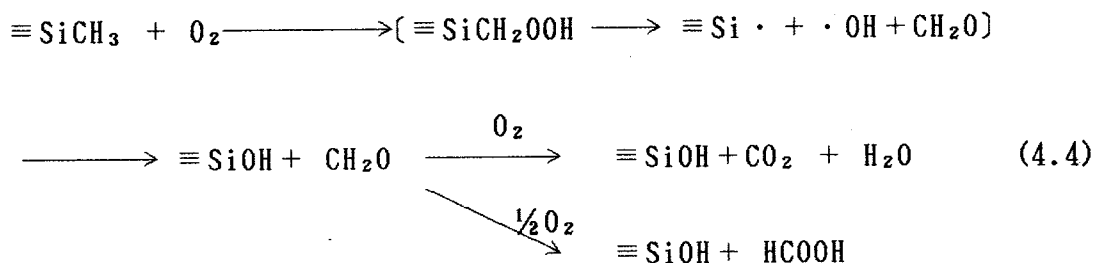
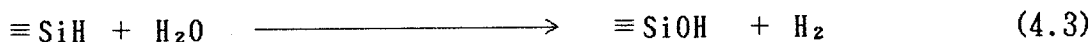
Fig. 4.8 Relation between $\Delta W/W$ and the absorbance in IR spectrum of polycarbosilane.

酸化重量増加率が增大するにしたがい A_{2100} (Si-H伸縮振動) が急激に減少するのは図4.7の場合と同様であるが、 A_{1260} (Si-CH₃変角振動) は図4.7と異なり明らかに減少している。また A_{1020}/A_{830} も増大しており、Si-O-Si結合の橋かけが生成し酸化処理の進行に伴いその量が増えていることを示している。以上から空气中での不融化处理におけるポリカルボシランの酸化反応を推論すると次の通りである。

(a) 橋かけ反応



(b) SiOH結合生成反応



従来、ポリカルボシランの酸化反応はポリカルボシランの官能基中で最も活性なSiH結合同士の酸化によるSi-O-Si結合の生成、すなわち、4.1式が主反応と考えられてきた¹⁾²⁾。図4.4、図4.7から A_{2100} (Si-H)は酸化により急激に減少しているが、それに伴い A_{3400}/A_{2950} 即ちSiOH結合も顕著に増大している。それに比べ A_{1020}/A_{830} すなわちSi-O-Si結合の増加はゆるやかである。ポリカルボシランの不融化反応は、固相と気相の反応であるため、固相状態でのSi-H結合の自由度は少ない。したがって酸素のアタックを受け

ても、立体的に近い距離に位置するSiH 同士がSi-O-Si として橋かけされ、遠い場合は4.3式のように大気中の水蒸気または4.1式の反応により生成した水と反応してSiOH基が生成する。

一方、図4.8から A_{1260} は $\Delta W/W$ が増加するにしたがい減少し、 $\Delta W/W$ 10%では処理前の0.38に対し0.26と約30%減っている。したがってSiCH₃ 結合は明らかに消費されており、酸化されていると考えられる。その反応は4.4式で示されSiOH結合とホルムアルデヒドの生成である。不融化处理の際、高温領域で不融化石排ガスをフェニルヒドラジン法⁹⁾で分析した結果、ホルムアルデヒドが確認されたこともこの反応を裏づけている。また、SiOH結合同士の脱水縮合によるSi-O-Si の生成反応4.2式もポリカルボシランの不融化に寄与していると考えられる。

反応式4.4におけるSiCH₃ からSiOHへの重量増加は、1モル当たり2gと反応式4.1、4.3における1モル当たり各々14g、16g に比べて少ない。先に示したポリカルボシランのTGA-DSC(図4.1)で認められた重量増加を伴わない発熱反応はこのSiCH₃ 結合の酸化反応で説明できる。また(2)項図4.3における170℃と180℃間の酸化反応速度の屈曲点については、170℃以下では4.1の反応が行われるのに対し、180℃以上では4.2、4.3、4.4の反応が加わるため、反応速度が加速されるものと推定される。図4.4における $\Delta W/W$ 7%以上での $\Delta W/W$ と酸素量の関係のばらつきも同様な原因と考えられる。

以上から空気中におけるポリカルボシランの酸化反応では、不融化に必要なSi-O-Si 結合の橋かけ以外に、SiH およびSiCH₃ の酸化によるSiOH結合が相当量生成していることがわかった。したがって(3)項で述べた不融化に必要な7重量%の酸素量の中には不融化石橋かけ反応に関係ないSiOH結合が相当量含まれていると推定される。これはポリカルボシランの不融化がより少ない酸素量でも可能なことを示唆している。これらについては(5)項で詳細に述べる。

(5) 酸化ポリカルボシランの窒素雰囲気下での熱処理

前述のように炭化ケイ素繊維の製造過程では、その前駆体であるポリカルボシランを不融化後、不活性雰囲気中で熱処理しSiCに変換させる。そこで不融化で形成されたポリカルボシランの有機構造が、引き続き行われる不活性雰囲気での熱処理によりどのように変化するかを、ポリカルボシランが無機化する以前の温度すなわち500℃以下で検討した。実験条件およびTHF溶解性などを表4.3に示す。

各試料のTHFに対する溶解性は熱処理温度が上昇するにしたがって可溶から一部不溶（ゲル化）、不溶と変化している。不融化ポリカルボシランのTHF溶解性は(3)項でも述べたようにポリカルボシランの高分子化、融点上昇と密接な関係があり、THF溶媒中でポリカルボシランがゲル化すれば不融化は完了したと判断できる。したがってポリカルボシランは窒素雰囲気中の熱処理でも不融化することがわかった。しかし繊維をつくる場合その熱処理過程において一度でも融解軟化した場合、繊維はその形状を保持できないため、熱処理中に融解したかどうかの確認は非常に重要である。

熱処理後のポリカルボシラン粉末の外観、流動状態を観察した結果、 $\Delta W/W$ 2.9%の試料は明らかに融解固化していたが、 $\Delta W/W$ 3.2%以上の試料はいずれも粉末状態で融解した形跡は認められなかった。この結果で注目すべきことは、300℃以下で融解または一部融解する $\Delta W/W$ 6.5%以下

(表4.2参照)の酸化ポリカルボシランでも 20°C h^{-1} という遅い昇温速度での熱処理では融解しないことである。比較のため、6.2%の試料を窒素雰囲気中 100°C h^{-1} の昇温速度で、480℃までの熱処理を行った結果ポリカルボシラン粉末は固化しており部分的な融解があったことを示した。図4.9に $\Delta W/W$ 8.2%のポリカルボシランの熱処理温度上昇に伴う赤外吸収スペクトルの変化を、図4.10(a)~(d)に各試料の吸光度比の変化を示す。吸光度比

$(A_{\bar{\nu}}/A_{\bar{\nu}'})$ の特性吸収としては(4)項と同様に 3400cm^{-1} 、 2950cm^{-1} 、 2100cm^{-1} 、 1260cm^{-1} 、 1020cm^{-1} 、 830cm^{-1} を選定し、このうち分母は 2950cm^{-1} (C-H伸縮振動)と、 830cm^{-1} (Si-CH₃横ゆれ振動)とした。

Table 4.3 Solubility in THF of oxidized polycarbosilane after heat treatment in nitrogen atmosphere

No.	$\Delta w/w$ %	Heat treatment		THF solubility ^{a)}	Observation after heat treatment
		°C	°C h ⁻¹		
302	2.9	---	---	sol.	-----
A	---	260	20	sol.	solid(melted)
B	---	300	20	sol.	solid(melted)
401	3.2	---	---	sol.	-----
B	---	380	20	insol.	powder
C	---	480	20	insol.	powder
402	4.9	---	---	sol.	-----
A	---	290	20	gel	powder
C		480	20	insol.	powder
307	6.2	---	---	sol.	-----
A	---	260	20	gel	powder
B	---	300	20	insol.	powder
C	---	380	20	insol.	powder
310	8.2	---	---	gel	-----
A	---	290	100	insol.	powder
B	---	390	100	insol.	powder
C	---	480	100	insol.	powder
406	9.5	---	---	insol.	-----
A	---	290	100	insol.	powder
B	---	390	100	insol.	powder
C	---	460	100	insol.	powder

a) sol.; soluble, insol.; insoluble

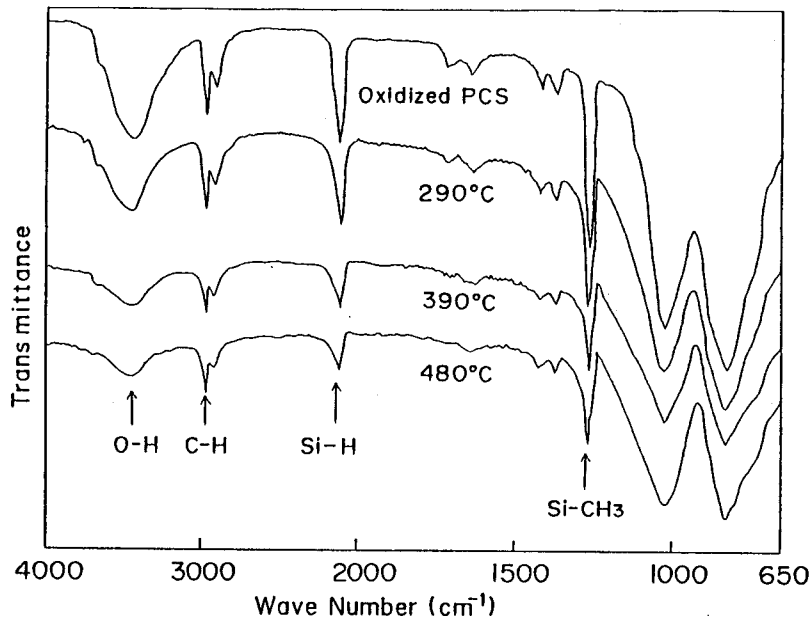


Fig. 4.9 IR spectra of the oxidized polycarbosilane after heat treatment up to 480°C in nitrogen atmosphere.

図 4.10(a)から A_{3400}/A_{2950} は熱処理温度が上昇するにつれ、急激に減少する。この A_{3400}/A_{2950} の減少は C-H 結合に対して相対的に Si-OH の結合数が減少していることを示す。図 4.9 から吸光度比の分母である 2950cm^{-1} の吸光度は若干減少する傾向にあるが、熱処理温度の上昇によるスペクトル全体の透過度の減少に伴って減少しており、特別の変化は認められない。したがって A_{3400}/A_{2950} の減少は SiOH 結合数の減少と判断してよい。これは SiOH 結合間の脱水縮合反応による Si-O-Si の橋かけ形成が熱処理温度の上昇に伴って、引き続き進行することを示している。

図 4.10(b)から A_{2100}/A_{2950} は $\Delta W/W$ 6.2 % 以下の試料では約 300 °C まで、 $\Delta W/W$ 8.2 % 以上のものでは約 400 °C までほぼ一定であるが、それ以上の温度では減少する。これは酸化の程度が少なく Si-H 結合が多いポリカルボシランは 300 °C から、酸化され Si-H 結合の残留が少ないポリカルボシランは 400 °C から Si-H 結合の減少が始まることを示している。

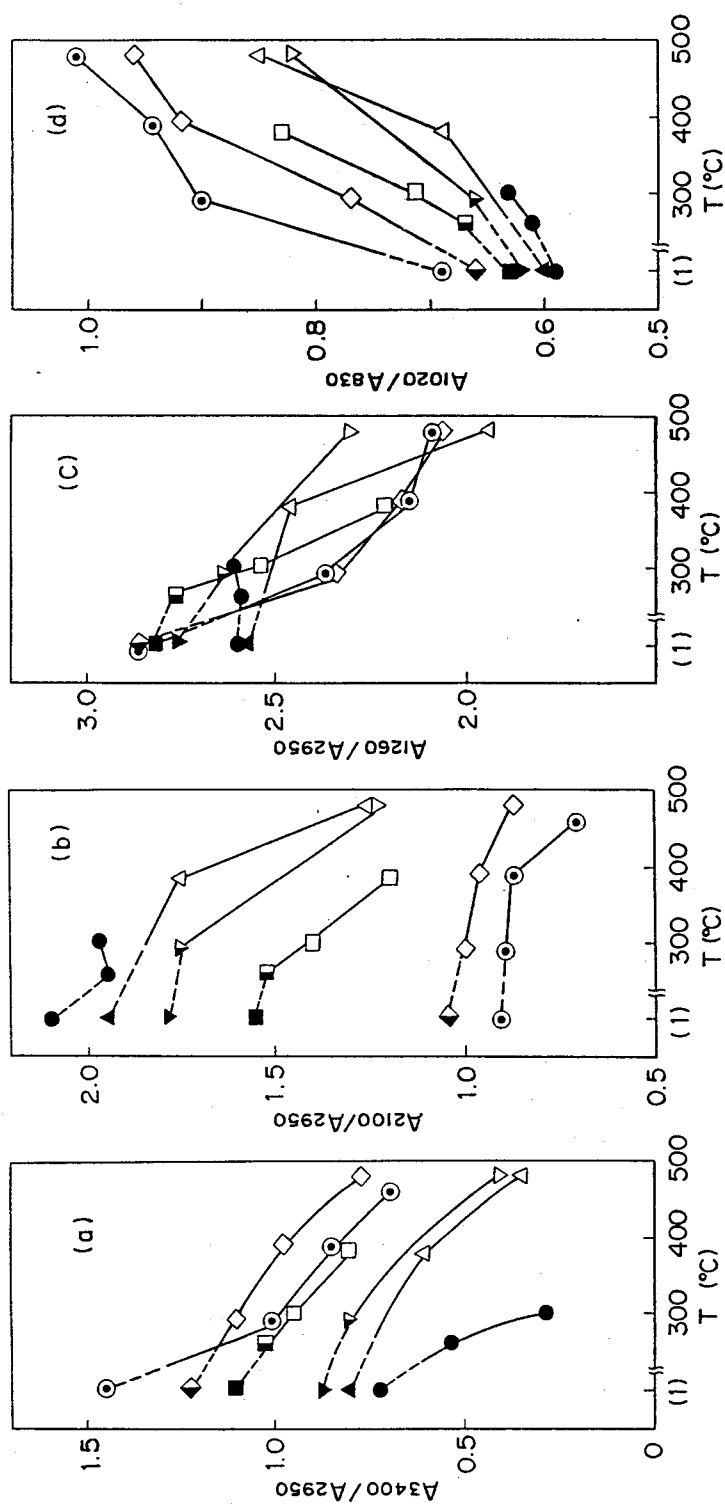


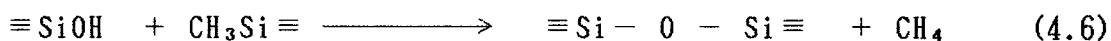
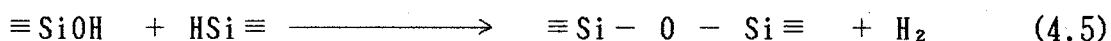
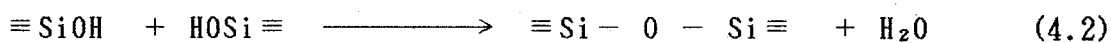
Fig.4.10 Changes in A_p/A_p' of oxidized polycarbosilane at heat treatment in nitrogen atmosphere; (a) A_{3400}/A_{2950} (b) A_{2100}/A_{2950} (c) A_{1260}/A_{2950} (d) A_{1020}/A_{830} , $\Delta W/W$; ● 2.9%, ▲ 3.2%, △ 4.9%, ▽ 6.2%, □ 8.2%, ◇ 9.5%.

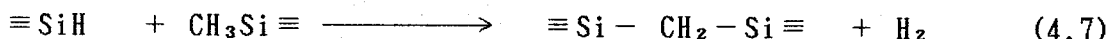
Solubility in THF; ◻ sol.; ◼ insol.; ◊ gel, △ ◈ insol., (1); original oxidized polycarbosilanes

図 4.10(c)から A_{1260}/A_{2950} も減少する傾向にあるが、 A_{2100}/A_{2950} と同様に300 °Cまでは一定またはやや減少する程度である。これはSi-CH₃結合は減少の傾向にあるが、300 °Cまではほぼ一定であることを示している。

図 4.10(d)に示すように A_{1020}/A_{830} は熱処理温度の上昇に伴って増大している。前述のように1020cm⁻¹の吸収はSi-O-Si の伸縮振動とSi-CH₂-Si のCH₂の縦ゆれ振動が合成されたピークであり、830cm⁻¹はSi-CH₃の伸縮振動である。したがって、これはSi-O-Si 結合およびSi-CH₂-Si 結合がSiCH₃ 結合に対し相対的に増加していることを示す。Si-CH₂-Si 結合は1355cm⁻¹にも変角振動の吸収を有する。 A_{1355}/A_{2950} は本実験の試料を通じ0.3 ~0.4 と、温度が上昇してもほとんど一定であるため、Si-CH₂-Si 結合はほとんど変化しないと考えられる。また、分母であるSiCH₃ 結合は300 °Cまでほとんど一定であるため、300 °Cまでの A_{1020}/A_{830} の増大はSi-O-Si 結合の増大を示すといえる。不融化的程度と密接な関係があるTHF の溶解性についても図 4.10に示したが、THF の溶解性と最も相関があるのが図 4.10(d)の A_{1020}/A_{830} の値であり、 A_{1020}/A_{830} が0.63以下ではTHF 可溶、0.66~0.67ではゲル状（一部可溶）、0.69以上では不溶となる。これはポリカルボシランの不融化的がSi-O-Si 結合による橋かけおよび高分子化であることを裏付けている。300 °C以上における A_{1020}/A_{830} の急激な増大は、Si-O-Si 結合による橋かけの増大および分母であるSiCH₃ 結合の減少によると考えられる。

以上から酸化処理後のポリカルボシランの500 °Cまでの熱処理に伴う変化の反応機構を推論すると次のようになる。





酸化ポリカルボシランの窒素雰囲気中の熱処理による主反応は、4.2式に示すSiOH結合同士の脱水縮合反応によるSi-O-Si結合の生成である。これは他の官能基に比べSiOH結合の減少が著しいことから判断できる。300℃以上におけるSiH結合(ΔW/W 6.2%以下)とSiCH₃結合の減少については、それぞれ反応式4.5および4.6の反応が起こっている可能性がある。また400℃以上においてはすべてのポリカルボシランでSiH結合とSi-CH₃結合の減少が認められ、SiHとSiCH₃から反応式(4.7)によるSi-CH₂-Si結合の生成が開始されている可能性がある。

以上の結果から、酸化反応で導入されたSiOH結合は引き続き行われる窒素雰囲気での熱処理過程においても、脱水縮合によりSi-O-Siの生成反応が進むことがわかった。表4.3から不融化不十分なΔW/W 3.2%のポリカルボシランでも窒素中で徐々に昇温しながら熱処理すれば、融着しないで不融化することがわかった。この事実は不融化に必要なSi-O-Si結合が3wt%の酸素量に相当する量で十分なことを意味する。したがって(3)項で述べた不融化ポリカルボシラン中の7wt%の酸素のうち、Si-O-Si結合として不融化に寄与している酸素の量は半分以下といえる。これは炭化ケイ素繊維の不融化が従来よりも少ない3~6wt%の酸素量で行える可能性を示している。

4.3 不融화가炭化ケイ素繊維の特性へ及ぼす影響

4.3.1 実験方法

紡糸した500本のモノフィラメントから成るポリカルボシラン繊維を熱風循環式の乾燥炉中で、120℃からの昇温速度 $10^{\circ}\text{C h}^{-1}$ 、最高温度170～200℃の温度範囲で0.5～2時間不融化处理した。この不融化繊維について、重量増加率、酸素含有率および赤外吸収スペクトルを測定した。不融化後の熱処理は、窒素雰囲気中で $100^{\circ}\text{C h}^{-1}$ の速度で室温から1300℃に昇温し、最終温度で1時間保持した。この焼成条件により得られた炭化ケイ素繊維について、引張強さ、引張弾性率、X線回折の測定と元素分析を行った。

酸素含有量は(株)堀場製作所製EMGA-2200酸素窒素分析計により測定した。赤外吸収スペクトルは日本分光(株)製TRA-1赤外分光光度計を用いて測定した。引張強さと引張弾性率は東洋ポールドウイン(株)製Tensilon UTM-4-100を用い、JIS R 7601のストランド法により測定した。X線回折は理学電機(株)製X線回折計を用い、ニッケルフィルターによるCu K α 線で測定した。元素分析はケイ素、炭素、酸素および水素について行った。

不融化したポリカルボシラン繊維の重量増加率は4.2(4)と同様に、不融化前後のポリカルボシラン繊維の重量を測定し、次式により算出した。

$$\Delta W/W = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

ここで $\Delta W/W$ は重量増加率であり、 W_1 は不融化前の、 W_2 は不融化後のポリカルボシラン繊維の重量(g)である。

4.3.2 実験結果と考察

ポリカルボシラン繊維と空气中190℃で1時間処理した不融化ポリカルボシラン繊維の赤外吸収スペクトルを図4.11に示す。不融化したポリカルボシラン繊維の 2100cm^{-1} の吸収のピーク(Si-Hの伸縮振動)の強度は不融化前に比べて

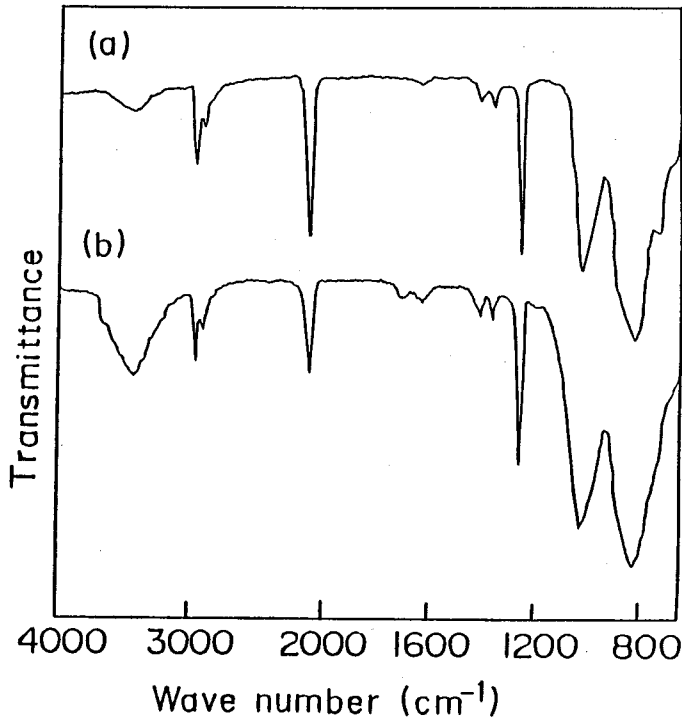
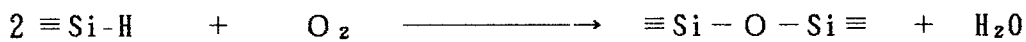


Fig. 4.11 IR spectra of the PCS fiber(a) and the cured PCS fiber heat-treated at 180°C for one hour in air (b).

明らかに減少している。1260 cm^{-1} のピーク強度 (Si-CH₃の変角振動) はこれに対しほとんど変わっていない。この2100 cm^{-1} の強度の減少は次式に示すように、ポリカルボシランと酸素との反応によるものと考えられる。



すなわちポリカルボシラン中のいくつかのSi-H基が消失し、橋かけ反応により Si-O-Si 結合が生成するのである。

Si-H結合の減少率 (ΔSiH) は種々の条件で不融化されたポリカルボシラン吸収から次の式により算出した。

$$\Delta \text{SiH} = \frac{(A_{2100}/A_{1260})_{\text{PCS}} - (A_{2100}/A_{1260})_{\text{cured PCS}}}{(A_{2100}/A_{1260})_{\text{PCS}}}$$

ここで A_{2100} /および A_{1260} は、それぞれ2100 cm^{-1} と1260 cm^{-1} の吸光度である。

不融化ポリカルボシラン繊維のSi-H結合の減少率 (ΔSiH) と重量増加率 ($\Delta W/W$) との間を関係を図4.12に示す。これから明らかなように ΔSiH は重量増加率 ($\Delta W/W$ %) に比例する。図4.13に不融化ポリカルボシラン繊維 (○) および最高温度1300℃で熱処理した炭化ケイ素繊維 (●) について酸素含有量 (重量%) と重量増加率 ($\Delta W/W$ %) との関係を示す。これから明らかなように不融化ポリカルボシラン繊維の酸素含有量は $\Delta W/W$ に比例する。また不融化ポリカルボシラン繊維の重量増加は不融化の際導入された酸素の量にほとんど等しいことがわかる。図4.13の y 軸との交点 (0.6 重量%) は表4.4に示すように不融化処理前のポリカルボシラン繊維の酸素含有量を示すものと考えられる。

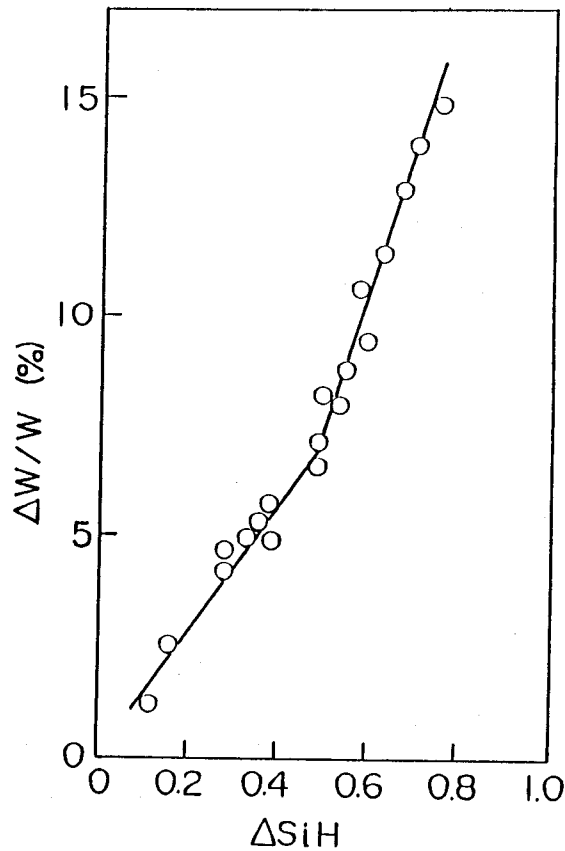


Fig. 4.12 The relation between loss of SiH bond(ΔSiH) and weight gain($\Delta W/W$) in the cured PCS fiber.

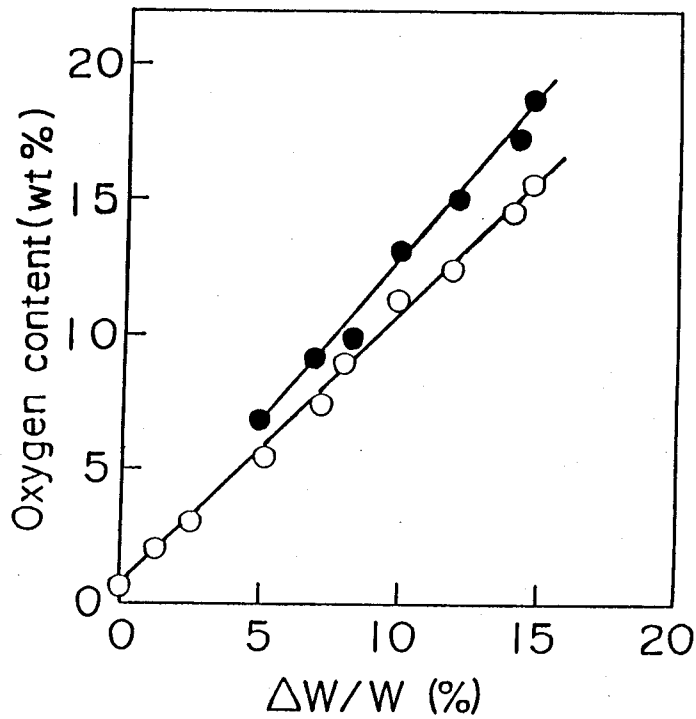


Fig. 4.13 Oxygen content vs. $\Delta W/W$ in the cured PCS fiber (○) and the SiC fiber heat-treated up to 1300°C (●).

Table 4.4 Elemental composition of the SiC fiber

No.	ΔSiH	$\Delta w/w$ %	Oxygen(wt%) of cured PCS fiber	Elemental composition of SiC fiber(wt%)			
				Si	C	O	H
a	0.50	8.0	9.0	57.3	32.2	9.8	0.2
b	0.58	10.0	11.1	56.6	29.4	13.0	0.2
c	0.70	14.0	14.7	54.8	26.9	17.3	0.2
cf.	PCS fiber		-	46.8	38.1	0.6	7.4

また炭化ケイ素繊維の酸素含有量は $\Delta W/W$ に比例する。 $\Delta W/W$ と炭化ケイ素繊維中の酸素含有量との比は0.82であって、この値は炭化ケイ素繊維を熱処理した場合の重量残存率(0.8)にほとんど等しい。

図4.14に炭化ケイ素繊維の引張強さ、引張弾性率と $\Delta W/W$ の関係を示す。この場合、重量増加率が7%以下のポリカルボシラン繊維はすべて、1300℃での熱処理の際、繊維同士が融着し、繊維の形状を保持できなかった。炭化ケイ素繊維の引張強さは $\Delta W/W$ が増加するとともに増加し、 $\Delta W/W$ が10~12%で最大値を示し、 $\Delta W/W$ がそれより増加すれば減少する。一方、炭化ケイ素繊維の引張弾性率は $\Delta W/W$ の増加に伴って減少する。

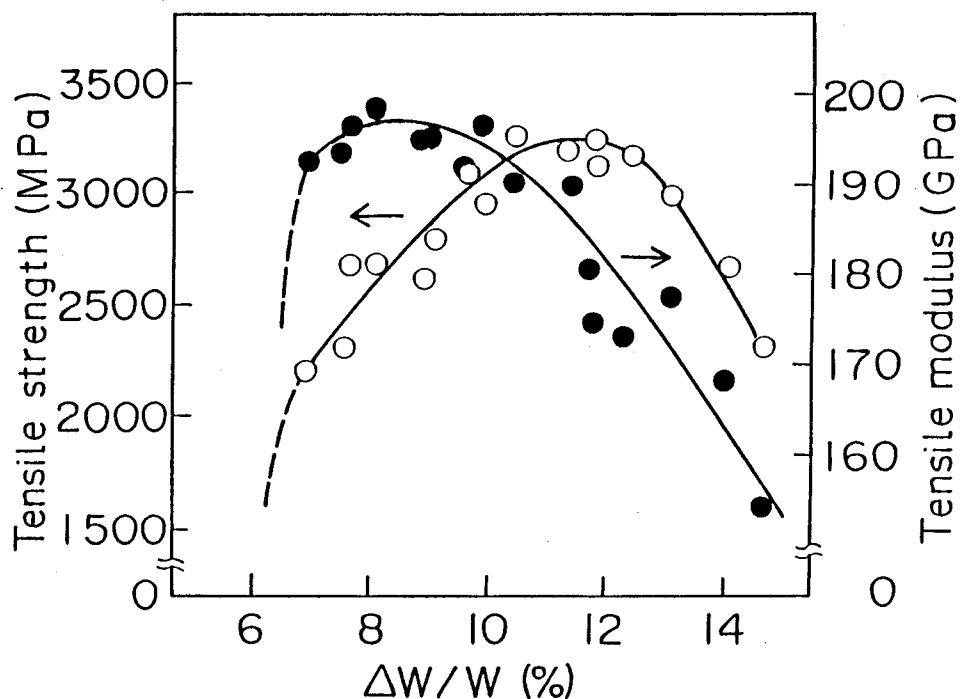


Fig. 4.14 Relation between tensile strength(○), tensile modulus(●) of the SiC fiber and weight gain ($\Delta W/W$).

表 4.4 に、種々の不融化条件で得られた炭化ケイ素繊維の元素組成を、図 4.15 にこれらの繊維の X 線回折図を示す。(a) および (b) の回折図において、 β -SiC の回折ピーク (111) は明瞭であり、 β -SiC のピーク (220) および (311) の分離が見られる。しかし (c) において β -SiC および SiO_2 の回折図はブロードであり、無定形状態にあることを示している。以上のことから、炭化ケイ素繊維中の β -SiC の結晶化は $\Delta W/W$ と酸素含有量の増加につれて抑制されることがわかる。

機械的特性が優れた炭化ケイ素繊維は不融化処理の際、SiH 減少率 (ΔSiH) または重量増加率 ($\Delta W/W$) を適切な値にコントロールすることによって得られるのである。図 4.14 から次のように考察される。すなわち、 $\Delta W/W$ が 8% 以下では、高温熱処理の際、繊維同士が融着するため、炭化ケイ素繊維の強度は低下する。これに対して、 $\Delta W/W$ が 12% 以上の場合には、繊維中の SiO_2 の比率が増加するため、繊維の強度は低下する。 $\Delta W/W$ が 10% 以上の場合の引張弾性率の低下は、 SiO_2 の比率の増加ならびに SiC の結晶化の抑制によるものと考えられる。

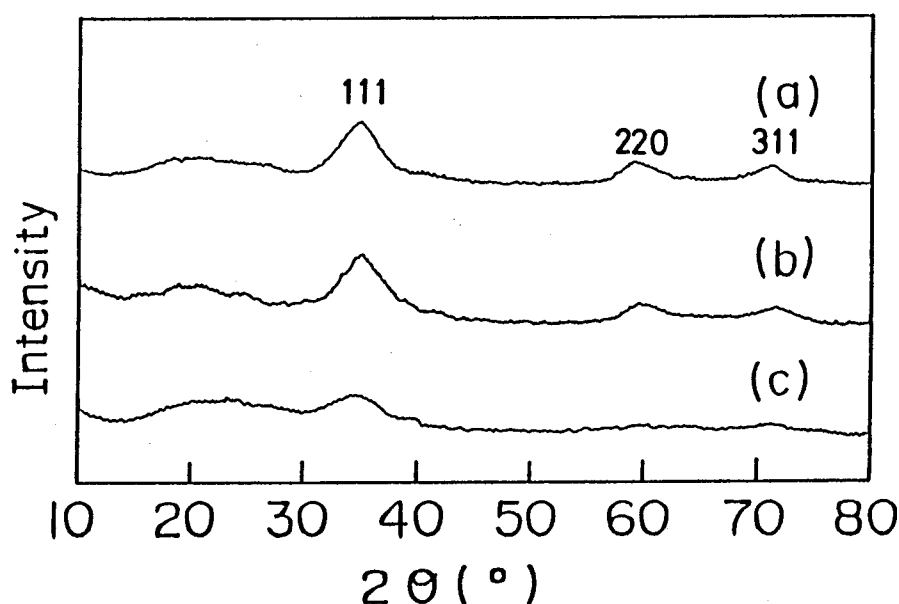


Fig. 4.15 X-ray diffraction patterns of the SiC fiber obtained at various curing conditions. $\Delta W/W$ are (a) 8%, (b) 10%, (c) 14%.

4.4 考 察

不融化において導入された酸素は炭化ケイ素繊維の特性、構造に大きく影響を及ぼすことが4.3において明らかになった。したがって炭化ケイ素繊維の品質から見た場合、不融化工程の品質管理が最も重要である。中間工程で品質を管理する際、その品質を代表する特性、すなわち品質管理でいう代用特性の選定が最も重要である。4.2においては不融化に伴うポリカルボシランの変化について、各種特性について検討した。その結果、重量増加 ($\Delta W/W$)、酸素含有量、赤外吸収スペクトルの吸光度比、融点、溶剤溶解性、ゲル浸透クロマトグラフからの分子量分布など多くの特性が、不融化におけるポリカルボシランの変化をみる上で代用特性になりうることがわかった。しかし各々の特性はそれぞれ異なった特徴をもっており、その特徴を把握した上で使う必要がある。

すなわち、これらを分類すると、測定サンプル量からみると $\Delta W/W$ は1回の測定に100mg以上要し、サンプル量が多いほど測定精度は向上するが、赤外吸収スペクトル、酸素含有量、ゲル浸透クロマトグラフではサンプル量が1~65mgと非常に微量である。したがって $\Delta W/W$ は不融化におけるマクロ的な性状変化、赤外吸収スペクトルなどはマイクロ変化を観察するのに適しているといえる。

工業的な炭化ケイ素連続繊維の製造の際、特に不融化工程のような固体と気体との反応の場合、温度、風速、繊維の収束密度などの分布、偏りなどによって特性のバラツキが起こりやすい。したがって工業的な製造における代用特性は、バラツキを包含した特性であることが必要である。その意味でサンプル量が多い $\Delta W/W$ は製造工程における品質管理の指標としては最も適しているといえる。しかし $\Delta W/W$ の測定はポリカルボシラン中に残留する低沸点成分の蒸発、空気中の水分の吸着など誤差を招く要因が多い。したがって測定に関してはこれらの点を考慮した測定法の選定および測定値の評価が必要である。その意味でマイクロ的な不融化の指標を示す赤外吸収スペクトルおよび酸素含有量などの特性は、不融化状態の精度の良い特性チェックおよびばらつきの検討につ

いては有効な手法である。

4.3で明らかになった $\Delta W/W$ と引張強さおよび引張弾性率との関係は $\Delta W/W$ が小さいほど、すなわち炭化ケイ素繊維中の酸素量が少ないほど、引張弾性率は上昇することを示している。しかし引張強さは、 $\Delta W/W$ 10%以下では低下している。これは酸素量の減少によって β -SiCの結晶粒子が成長し強度が低下したことも原因の一つとして考えられる（この件は第5章で詳述する）が、この実験では500本の繊維束を用いているため不融化の部分的なばらつきにより、一部の繊維表面に融着による欠陥が生じている可能性も考えられる。原因が不融化融着の場合、より少ない酸素量でも不融化できる方法を見出すことができれば、炭化ケイ素繊維の特性をより高強度、高弾性率に改善できる可能性がある。

したがって不融化での導入酸素量を少なくすることは今後の重要な検討課題である。

4.5 結 論

炭化ケイ素繊維の製造における不融化工程は、紡糸されたポリカルボシラン繊維の空気中での酸化反応である。したがって、まずこのポリカルボシランの酸化反応と不融化について基礎的知見を得るため、酸化反応過程におけるポリカルボシランの各種特性変化を検討し、その反応機構を考察した。

その結果をまとめると次の通りになる。

- ① ポリカルボシランは酸化により、重量が増加するとともに、融点、分子量が上昇し、酸化重量増加率 ($\Delta W/W$) 7%以上で不融化する。
- ② 酸化反応は次の4つの反応に分けられる。
 - i SiH 結合の酸化、脱水縮合によるSi-O-Si 結合の生成反応
 - ii SiCH₃ 結合の酸化反応によるSiOH結合の生成反応
 - iii SiH 結合と水からのSiOH結合の生成反応
 - iv SiOH結合同士の脱水縮合によるSi-O-Si 結合の生成反応
- ③ ポリカルボシランの不融化は、Si-O-Si 結合による橋かけ高分子化により行われるが、不融化されたポリカルボシラン中には、SiOH結合が多量に存在する。
- ④ SiOH結合同士の脱水縮合によるSi-O-Si 結合の生成反応は窒素中、500℃以下の熱処理でも進行する。

以上の知見から不融化の指標として酸化重量増加率 ($\Delta W/W$) および赤外吸収スペクトルの吸光度比が、不融化工程管理上重要な代用特性であることが明らかになった。

不融化での酸化重量増加率 ($\Delta W/W$) は焼成して得られる炭化ケイ素繊維の機械的特性と構造に大きな影響を与える。

すなわち繊維の引張強さは $\Delta W/W$ が増大するにしたがい上昇し、 $\Delta W/W$ 10~12%で最大となり、それ以上では低下する。

また引張弾性率は $\Delta W/W$ が増大するにしたがい低下する。

繊維中の β -SiC の結晶粒子は $\Delta W/W$ の増大に伴い、その結晶成長が抑制さ

れることがあきらかになった。

参考文献

- 1) S. Yajima , J. Hayashi , M. Omori , K. Okamura , Nature , 261 , 683 (1976).
- 2) S. Yajima , M. Omori , J. Hayashi , K. Okamura , T. Matsuzawa , C. F. Liaw , Chem . Lett., (1976) 551.
- 3) 岡村清人 , 長谷川良雄 “炭化ケイ素材料” CMC, (1985) P.67
- 4) A. D. Cross 著 , 名取信策 , 千原呉郎訳 “赤外線吸収スペクトル門” (第2版) 東京化学同人 (1969) P.98.
- 5) 熊田誠 , 大河原元郎 “有機ケイ素科学” 槇書店 (1959) P.319.
- 6) D. R. Weyenberg , L. E. Nelson , J. Org. Chem., 30, 2618 (1965).
- 7) W. R. Bamford , J. C. Lovie , J. A. C. Watt , J. Chem . Soc., (C), 1137(1966)
- 8) W. A. Kriner , J. Org . Chem., 29, 1601 (1964).
- 9) 日本化学会編, “化学便覧 (応用編) ” , 丸善 , (1965) P.1421.

第5章 炭化ケイ素繊維の物性と構造

5.1 まえがき

第4章では、紡糸されたポリカルボシラン繊維の不融化工程において、その温度条件および導入された酸素量が炭化ケイ素繊維の機械特性と構造に大きな影響を与えることを述べた。この知見を踏まえ、本章では不融化石リカルボシラン繊維の焼成条件、特に焼成の際の最高温度と炭化ケイ素繊維の特性ならびに構造の変化との関係を検討するとともに、各種用途に適した工業的製造条件を把握することを目的とした。

不融化石リカルボシラン繊維の焼成による、無機化過程の挙動およびその際の各種特性、構造の変化については矢島^{1) 2)}、長谷川ら^{3) 4)}が詳細に研究し報告されている。また不融化石リカルボシラン繊維の500℃までの焼成過程における赤外吸収スペクトルによる構造変化は第4章の4.2(5)でも述べた。したがって本論文ではポリカルボシランの焼成による無機化過程に関する詳細な記述は省略するが、これらの研究で明らかにされている不融化石リカルボシラン繊維の無機化過程について、その概要を述べる。

不融化石リカルボシラン繊維を窒素雰囲気中で熱処理することにより、熱分解、無機化に伴う重量減少が520～720℃の範囲で起こる。この熱分解の際、発生するガスは主としてメタンと水素であって、その発生ピーク温度は675℃である⁴⁾。したがって赤外吸収スペクトルで観察すると、ポリカルボシラン特有の吸収ピークである2950、2900 cm^{-1} (C-H伸縮振動)、2100 cm^{-1} (SiH伸縮振動)、1355 cm^{-1} (Si-CH₂-SiのCH₂変角振動)、1260 cm^{-1} (SiCH₃変角振動)の各ピークは、熱処理温度が上昇するに伴い減少し、700℃では完全に消滅する。そして1080 cm^{-1} (S-O伸縮振動)、820 cm^{-1} 付近(Si-C伸縮振動)のブロードなピークだけが残る³⁾。これは不融化石リカルボシラン繊維の無機化が700℃では完了したことを示している。

一方、機械的特性について見ると、不融化石リカルボシラン繊維を600℃ま

で熱処理したものの引張強さは20~80MPa と非常に弱い、700℃では、急激に増大して600MPaになり、さらに熱処理温度が上昇するにしたがい増大する。

以上のように不融化ポリカルボシラン繊維は700℃で無機化し、繊維としての機械的特性も増大するため、本章では700℃以上の熱処理温度における物理特性（密度）、機械的特性（引張強さ、弾性率）および電気的特性（電気比抵抗、誘電率）の変化について述べる。さらにこれらの知見により選定した焼成条件で製造した炭化ケイ素繊維について、繊維径、引張強さ、弾性率を測定し、その特性のばらつきを検討するとともに、各種物理特性（熱伝導度、熱膨張係数）も測定した。また炭化ケイ素繊維の最も優れた特徴である高温機械特性については、特に長時間の高温暴露試験における特性ならびに構造の変化について詳細に検討した。

5.2 焼成温度による炭化ケイ素繊維の特性変化

炭化ケイ素連続繊維を工業的に製造する場合、不融化したポリカルボシラン繊維を高温で熱処理する工程は、一次焼成と二次焼成の二段階に分けて行われる。すなわち一次焼成は脆弱な不融化ポリカルボシラン繊維の無機化工程であり、二次焼成は、無機化の際の重量減少に伴って発生する繊維のけん縮を延伸熱処理により除去する工程である。二次焼成を行う理由は、炭化ケイ素繊維を複合材料に用いる場合、強化する目的の方向に対する繊維の強力利用率を最大限にするのに、けん縮が悪影響を及ぼすからである。延伸熱処理により繊維のけん縮を除去する方法は、炭素繊維を製造する場合にも適用されている⁵⁾。

本項では不融化ポリカルボシラン繊維の一次焼成における温度条件と得られた繊維の特性との間の関係を把握するため、700~1100℃の範囲の温度で焼成実験を行った。

次に、二次焼成条件を把握するため、900℃、1000℃、1100℃で焼成した連続繊維を一束ごとに張力を掛け、連続的に炉の中を通過させて1100~1450℃の範囲の温度で焼成し、焼成温度と得られた繊維の機械特性、電気特性との関係

を検討した。

さらに、炭化ケイ素連続繊維の織布を1380~1600℃の範囲の温度で熱処理し、熱処理温度と機械特性、電気特性、ならびに繊維の構造などとの関係を検討した。織布を用いた理由は、この程度の高温での実験には装置上の問題があったからである。

5.2.1 実験方法

(1) 一次焼成

まず紡糸された500本のフィラメントから成るポリカルボシラン連続繊維を、熱風循環型乾燥器中で、120℃から10℃h⁻¹の速度で昇温させ、最高温度195℃で2時間保持し不融化した。得られた不融化ポリカルボシラン繊維の重量増加率($\Delta W/W$)は8.5%であった。不融化繊維をステンレス

(SUS-316)製マッフル型電気炉を用い、50ℓmin⁻¹で流した窒素雰囲気中で、室温から100℃h⁻¹の速度で昇温し、最高温度700、800、900、1000、1100℃で各1時間保持して焼成した。

得られた焼成繊維について、機械特性(ストランド法)、密度を測定した。

(2) 二次焼成

(1)項で述べた900、1000、1100℃で焼成した一次焼成糸を図5.1に示すようなアルミナ炉芯管式電気炉(炉芯管寸法、内径35mm、外径40mm、長さ1200mm、炉均熱長400mm)を用いて焼成温度1000、1100、1200、1300、1400、1450℃で二次焼成を行った。外径100mm、長さ210mmの紙管に巻き取った1束500本のフィラメントから成る一次焼成糸を、紙管から引き出して加熱されたアルミナ炉芯管を通し、1束の繊維束(以下ヤーンと呼ぶ)当たり100gの張力を掛けて巻取った。巻取速度は100mh⁻¹、炉芯管の一方からは窒素ガスを15ℓmin⁻¹で吹き込ませた。得られた二次焼成糸について密度、機械特性(ストランド法)、電気比抵抗を測定した。

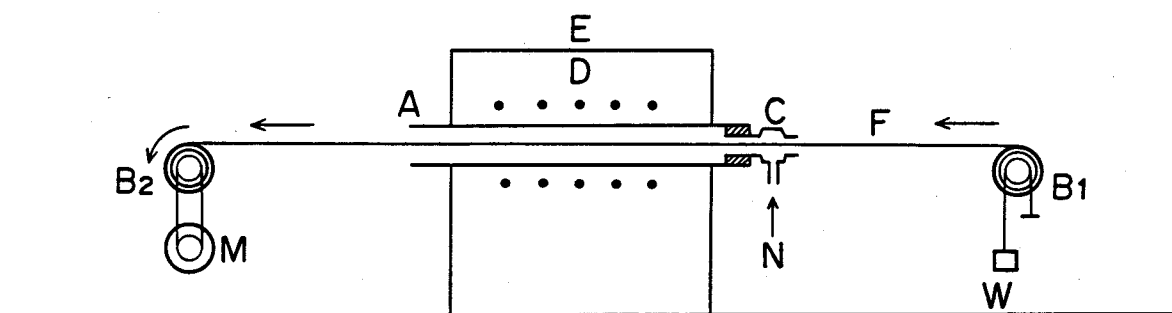


Fig. 5.1 Second firing process

- | | |
|---|------------------------|
| A : Alumina tube | E : Furnace |
| B ₁ : First firing fiber bobbin | F : SiC yarn |
| B ₂ : Second firing fiber bobbin | M : Motor |
| C : Orifice | N : Nitrogen gas inlet |
| D : Heater | W : Weight |

(3) 熱処理温度による電気特性の変化

1400℃で二次焼成して得られた炭化ケイ素連続繊維で織った寸法100mm × 100mm の織布（8枚朱子織、織密度タテ糸22本inch⁻¹、ヨコ糸22本inch⁻¹、重量370g m⁻²）をタンマン炉（黒鉛製発熱体電気炉、内径50mm均熱長200mm）を用いて1380、1450、1480、1540、1600℃で各3時間保持し、熱処理を行った。熱処理した織布からヤーンを抜き出し、電気比抵抗、機械特性（モノフィラメント法）、密度、X線回折、酸素および窒素の含有量を測定した。さらに織布にエポキシ樹脂を含浸し、熱間加圧成形を行って炭化ケイ素繊維-エポキシ樹脂積層板を作成し比誘電率を測定した。

(4) 測定方法

引張強さおよび弾性率はJIS R7601 炭素繊維の引張試験法⁶⁾により測定した。まずモノフィラメント法は1本のフィラメントを東洋ボールウィン製万能引張試験機 (UTM-II-20)を用いてゲージ長さ25mm、クロスヘッド速度1mm min⁻¹、で測定した。この場合繊維径は顕微鏡を用いて、目盛付の接眼レンズで、400倍、透過光で測定した。各々の測定は試料数10本で行い、その平均値をデータとして採用した。

ストランド法（樹脂含浸繊維束法）は、500本のフィラメントから成るヤーンにエポキシ樹脂（シェル社製エピコート828）を含浸し200℃で2時間熱処理し硬化させてストランドを作成した。引張試験機は東洋ボールウィン製テンシロンUTM-4-100型を用い、ゲージ長200mm、引張速度20mm min⁻¹で測定した。繊維密度はJIS R7202⁷⁾にしたがってブタノール浸液法で測定した。

X線回折は理学電気製X線回折装置(RAD-2B)を用い、特性X線としてCuK α 線を用い、ニッケルフィルターでK β 線を除去した。結晶子サイズは β -SiCの(111)回折線の半値幅(β)から下記Scherrerの式に基づいて計算した⁸⁾。

$$L_{111} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

L_{111} : β -SiC の結晶子サイズ (Å)、 k : 装置定数 (0.9)

λ : CuK α 線の波長 (Å)、 β : 半値幅 (ラジアン)

θ : (111) 回折線の角度 (17.8°)

酸素および窒素の元素分析は4.2.1(4)で述べた方法により行った。

電気比抵抗は長さ10cmのヤーンをフェノール樹脂製絶縁板に銀ペーストで接着させ、横河北辰電気製デジタルマルチメータ-2506A型で全抵抗(R)を測定し下式から算出した。

$$\rho = \frac{RT}{d \ell} \times 10^{-5}$$

ρ : 電気比抵抗 (Ωcm)、 R : 全抵抗 (Ω)

d : 繊維密度 (gcm^{-3})、 ℓ : 電極端子間距離 (cm)

T : テックス (g/1000m)

炭化ケイ素繊維-エポキシ樹脂複合材の誘電率は図5.2に示すような装置を用い、方形導波管内定在波法により測定した。測定周波数は10GHz、試料寸法は22.9mm \times 10.2mm \times 5.0mmとした。

比誘電率 ϵ_r' (実数部)、 ϵ_r'' (虚数部) および $\tan \delta$ は次の(1)~(6)式によりコンピューターで計算して算出した。

$$\frac{Z(o)}{Z_1} = \frac{\frac{E_{\min}}{E_{\max}} - j \tan \frac{2\pi x_0}{\lambda_1}}{1 - j \frac{E_{\min}}{E_{\max}} \tan \frac{2\pi x_0}{\lambda_1}} \quad (1)$$

E_{\min} : 定在波極小値 (V) (測定)

E_{\max} : 定在波極大値 (V) (測定)

x_0 : 試料前面から電圧極小点までの距離 (mm) (測定)

λ_1 : 導波管内波長 (45mm)

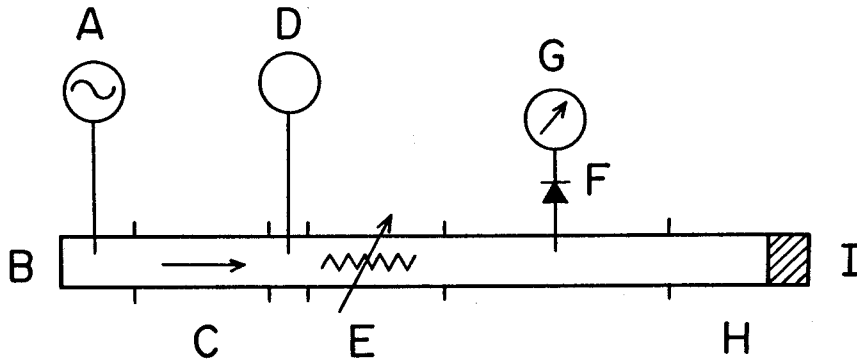


Fig. 5.2 Block diagram of the measurement system of VSWR(voltage standing wave ratio).

- A: Micro wave generator(HP8350B,HP83545A)
- B: Rectangular wave guide(WRJ-10)
- C: Isolator
- D: Frequency counter(HP5342A)
- E: Attenuator
- F: Wave detector
- G: The pA meter
- H: Sample holder(wave guide)
- I: Sample

$$\frac{\tanh \gamma d}{\gamma d} = -j \frac{\lambda_1}{2\pi d} \frac{Z(o)}{Z_1} \quad (2)$$

γ : 試料内の電波の伝播定数 $\gamma = \alpha + j\beta$ α : 減衰定数 (Nmm^{-1})
 d : 試料の厚さ (mm) β : 位相定数 (rad mm^{-1})

$$\lambda_c = \frac{\lambda}{1 - \sqrt{(\lambda / \lambda_1)^2}} \quad (3)$$

λ_c : 遮断波長 (mm)
 λ : 試料内波長 (mm) (測定)

$$\epsilon' \gamma = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{(2\pi / \lambda)^2} + \left[\frac{\lambda}{\lambda_c} \right] \quad (4)$$

$$\epsilon'' \gamma = \frac{2\alpha\beta}{(2\pi / \lambda)^2} \quad (5)$$

$$\tan \delta = \epsilon'' \gamma / \epsilon' \gamma \quad (6)$$

(1)式から $Z(o) / Z_1$ を算出し、(2)式の右辺へ代入し、コンピューターまたはチャートで γd を求め、 γ から α 、 β を算出する。

(3)式から λ_c を算出する。(4)式から $\epsilon' \gamma$ を、(5)式から $\epsilon'' \gamma$ を、(6)式から $\tan \delta$ を求める。

5.2.2 実験結果および考察

(1) 一次焼成温度および二次焼成温度の検討

不融化ポリカルボシラン繊維を窒素雰囲気中で最高温度700 ~ 1100℃の範囲で焼成して得られた一次焼成糸の密度、引張強さ、弾性率の変化を図5.3に示す。

繊維の密度、引張強さ、弾性率はいずれも焼成温度が上昇するにしたがい増大している。そこで機械特性が高いほうから3水準すなわち900、1000、1100℃で焼成した一次焼成糸について1000~1450℃の範囲の温度で二次焼成

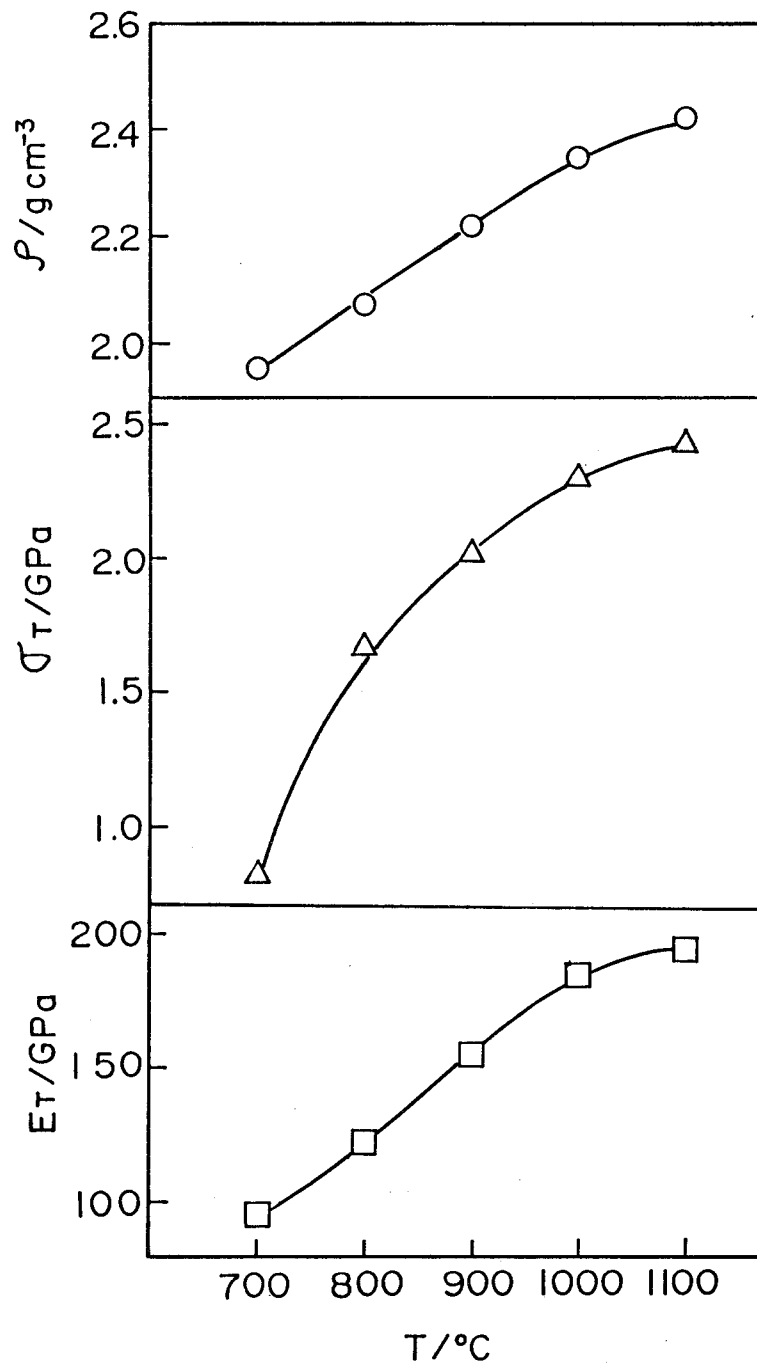


Fig. 5.3 Density(\circ), tensile strength(Δ) and tensile modulus(\square) of the fiber vs. 1st firing temperature.

を行った。二次焼成において繊維は均熱長40cmの炉芯管中を 100mh^{-1} の速度で連続的に通過するため、各温度での熱処理時間は14.4秒となる。

得られた二次焼成糸の焼成温度による密度、引張強さ、弾性率の変化を図5.4に示す。いずれの特性も焼成温度が上昇するに伴い増大するが、引張強さおよび弾性率は 1400°C で最大となり、 1450°C ではいずれも減少する。また、いずれも一次焼成温度が高い繊維ほど、二次焼成糸特性は高くなっている。

図5.5に示すように繊維の密度ならびに弾性率は炭化ケイ素繊維の結晶子の大きさと密接な関連をもっている。二次焼成での熱処理時間は短いため、熱処理温度に比べ結晶の成長は不十分である。したがって高温で二次焼成しても一次焼成糸特性が二次焼成糸特性に影響を与えるものと考えられる。

二次焼成糸の特性からみれば一次焼成温度は 1100°C が最適といえる。しかし、 1100°C 一次焼成糸は、 1400°C で二次焼成しても、一次焼成において発生したけん縮の除去が不完全である。これは 1100°C 焼成糸は結晶構造が発達し結合が強固になっているため、高温での変形すなわちクリープが起こりにくくなったことが原因と考えられる。 1000°C 一次焼成糸は二次焼成後、繊維が直線状で外観は良好であった。

したがって、繊維強化複合材料用強化繊維としては一次焼成温度は、 1000°C 、二次焼成温度 1400°C での熱処理条件が最適といえる。

(2) 熱処理温度による電気特性の変化

1000°C 一次焼成糸について二次焼成温度と電気比抵抗の関係を図5.6に示す。繊維の電気比抵抗は、 1000°C 焼成糸の $10^6\ \Omega\text{cm}$ という絶縁体に近い状態から、二次焼成温度が上昇するにつれて減少し、 1400°C での焼成糸では $10^3\ \Omega\text{cm}$ と半導体となる。すなわち炭化ケイ素繊維は熱処理温度により $10^3\sim 10^6\ \Omega\text{cm}$ の半導体領域内で任意の電気比抵抗をもつ繊維が得られることを示している。

熱処理温度をさらに上げた場合の電気比抵抗の変化を検討するため、 1400°C 二次焼成糸を用いた織布を $1380\sim 1600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で各3時間保持して熱処理を行った。繊維の電気比抵抗と熱処理温度との関係を図5.7に示す。

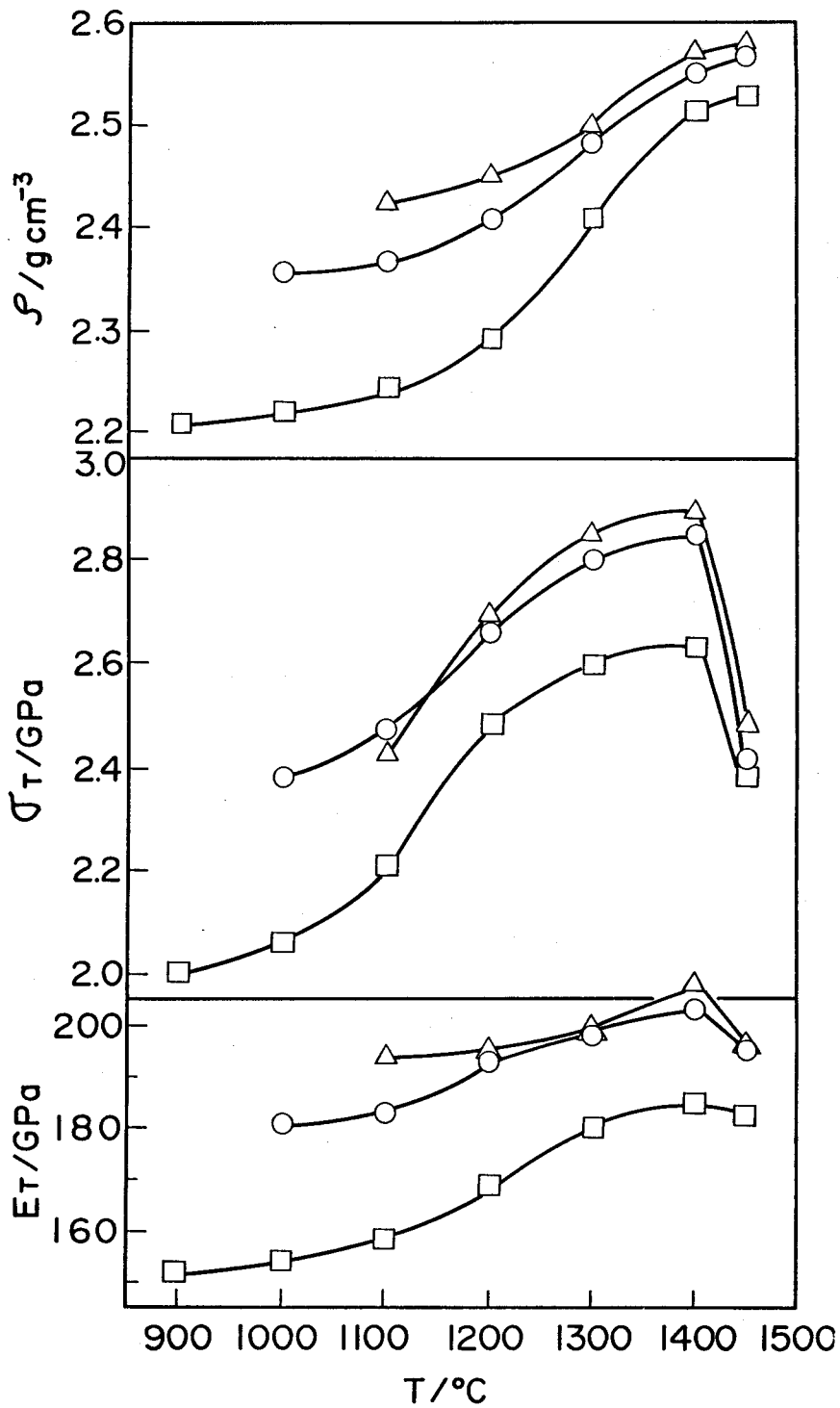


Fig. 5.4 Density, tensile strength and tensile modulus vs. 2nd firing temperature.
 First firing temperature: \square 900°C, \circ 1000°C, \triangle 1100°C.

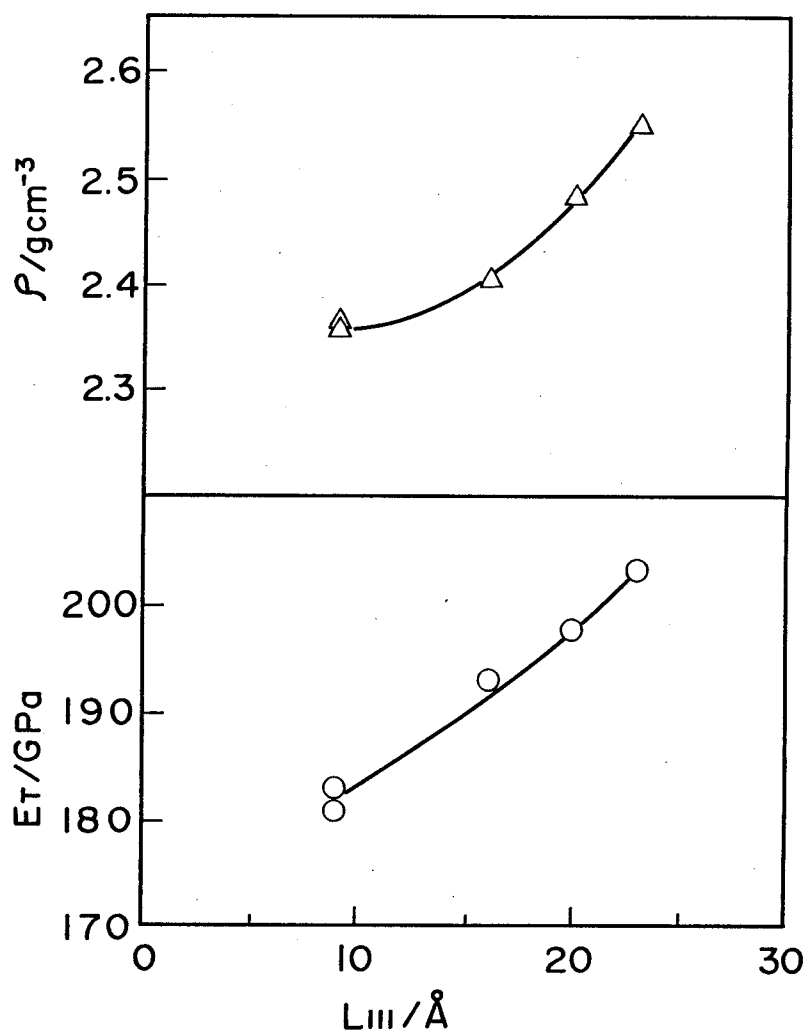


Fig. 5.5 Density(Δ) and tensile modulus(\circ) of the SiC fiber vs. crystallite size of B-SiC(L_{111}).

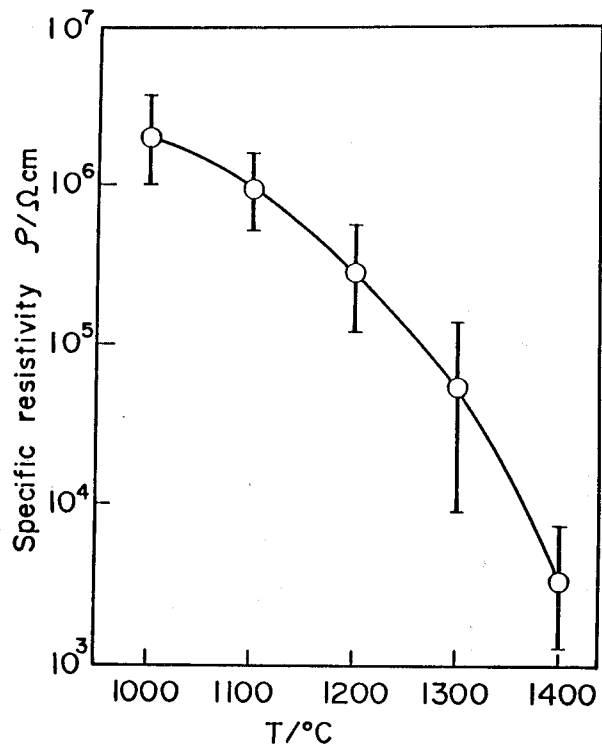


Fig. 5.6 Relation between specific resistivity of the SiC fiber and 2nd firing temperature.

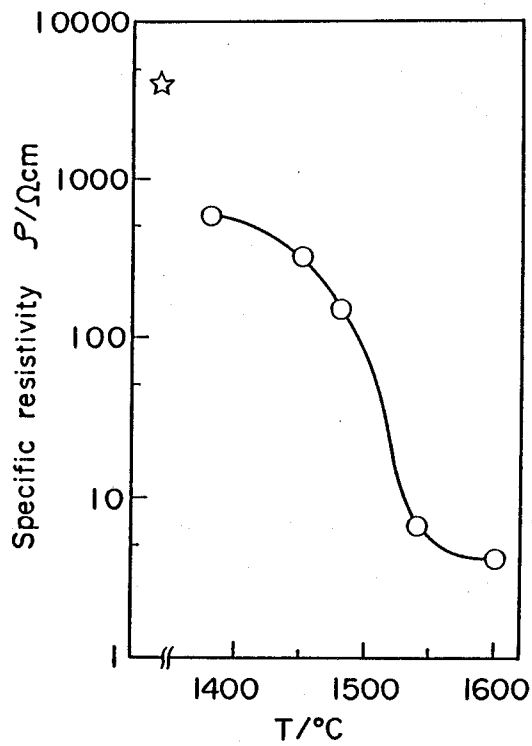


Fig. 5.7 Relation between specific resistivity of the SiC fiber and heat treatment temperature.

☆: 2nd firing fiber

電気比抵抗は熱処理温度の上昇につれて減少し、1500℃以上では10Ωcm以下となる。以上の熱処理から電気比抵抗が10⁰～10⁶Ωcmの範囲の炭化ケイ素繊維が得られた。

これら半導体領域の材料は誘電損失型電波吸収材料として電波を吸収する性質があることが知られている⁹⁾。一般に誘電体に電場を加えると、電気変位が電場に対して位相の遅れを示す場合には、電気的エネルギーの一部が物質内で熱に変換する。これが誘電損失で、電波も誘電損失を有する材料中を伝播した場合、熱エネルギーに変換し減衰する。誘電損失tanδは比誘電率の実数部ε'γと虚数部ε''γとの比で表される。

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon'' \gamma}{\varepsilon' \gamma}$$

そこで、電気比抵抗の異なる各々の繊維でエポキシ樹脂との複合材を作成し、定在波法により船舶、航空機用レーダー電波の周波数である10GHzで比誘電率を測定した。繊維の電気比抵抗と繊維エポキシ樹脂複合材の比誘電率(ε'γ、ε''γ)および誘電損失(tanδ)との関係を図5.8に示す。比誘電率は電気比抵抗が減少するにつれて上昇し、特に10³Ωcm以下では急激に上昇している。誘電損失も同様な傾向で増大し、10³Ωcm以下ではtanδが0.2以上と大きな値を示す。したがって電波吸収材料として良好な特性をもつことが予想され、現在その用途を開発中である。

逆に電気比抵抗が10⁶Ωcmという高い値をもつ繊維を用いた複合材では誘電損失が0.04ときわめて小さい。これは電波が透過する際、損失が非常に少ないことを意味する。したがってこの繊維が引張強さ2.4GPa、弾性率185GPaと優れた機械特性をもっていることと併せて、軽量高強度の電波透過材料として用いられることが期待され、レドームなどの用途に有望であると思われる。

上述のように炭化ケイ素繊維はその最終熱処理温度により、それぞれ特徴のある優れた電気的特性を有するため、各種用途に応じた特性をもつ炭化ケ

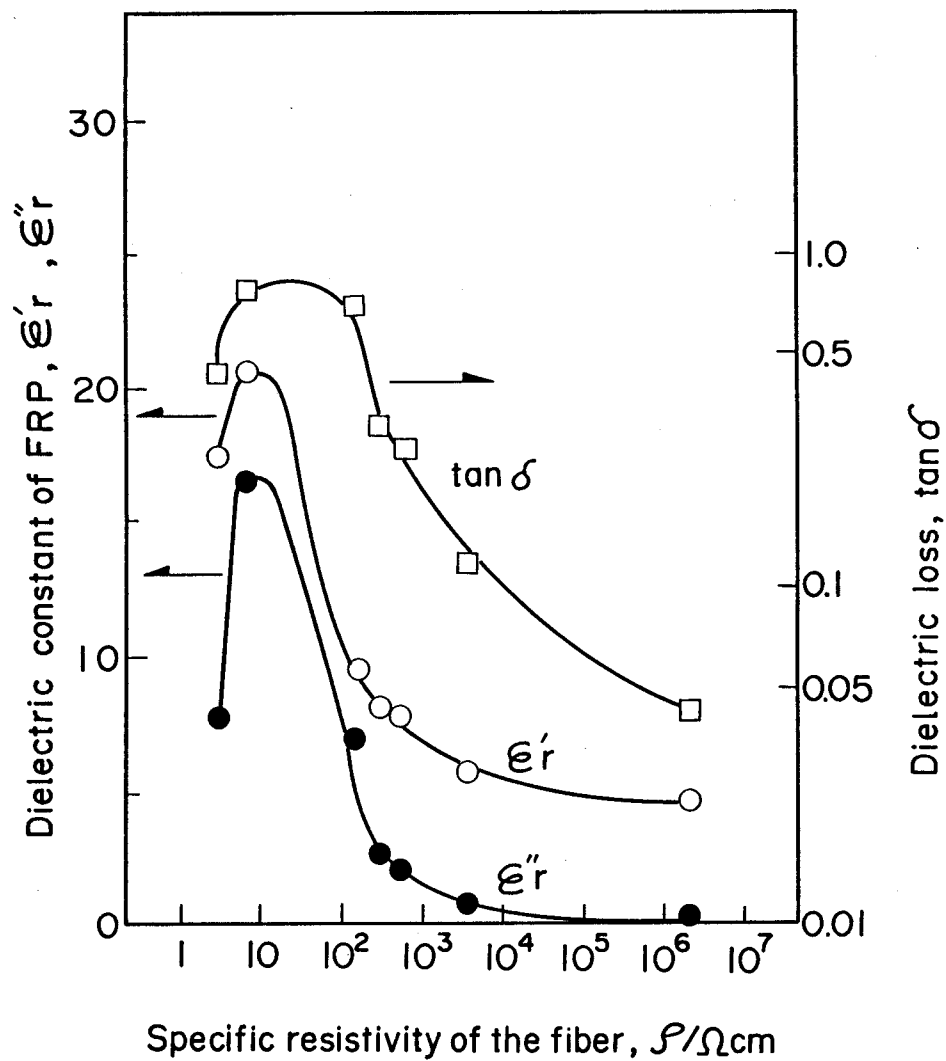


Fig. 5.8 Dielectric constant ϵ' (○) and ϵ'' (●), and dielectric loss (□) of the SiC fiber reinforced epoxy resin composites vs. specific resistivity of the SiC fiber.

イ素繊維の製造が可能であることが明らかになった。

5.3 炭化ケイ素繊維の特性

複合材料強化用炭化ケイ素繊維について、複合材の特性に影響を及ぼす繊維径、引張強さ、弾性率のばらつきを検討するとともに、熱伝導率、熱膨張係数を測定した。繊維径および引張強さのばらつきを含めた炭化ケイ素繊維の特性分析は、ワーレン¹⁰⁾ および福永¹¹⁾ らによって報告されている。

5.3.1 実験方法

測定試料は、一次焼成温度1000℃、二次焼成温度1400℃で焼成した複合材料強化用炭化ケイ素連続繊維 (NLP-201)を用いた。

繊維径分布の測定に当たっては500本のフィラメントから成る繊維束に融解アルミニウムを含浸させた¹²⁾ 後ポリエステル樹脂に埋込んで横断面を研磨し、その断面を顕微鏡を用いて200倍の写真を撮り、一束を構成するすべての繊維について三豊製作所製データ処理器付デジタルノギスにより写真での繊維径を測定しヒストグラムを作成した。

引張試験は長さ500mの試料ポピンから、繊維を巻戻し、先端部、中間の250m付近の部分および末端部から各々約5mの長さの試料を採取し、各々10本の樹脂ストランド(長さ35cm)を作成し、合計30本の試料について行った。測定は5.2.1(4)と同様に行った。

熱伝導率は、単繊維の熱伝導率を測定するのは困難なので炭化ケイ素繊維を一方向に並べてアルミニウムを含浸して製作した繊維強化アルミニウム複合材¹³⁾の円柱を作成し、これより直径10mm、厚さ2mmの円板を切出し、測定試料とした。測定装置は真空理工製レーザーフラッシュ法熱定数測定装置T-3000型を用い、アルゴンガス雰囲気中で3℃min⁻¹の速度で昇温し、20~300℃の範囲で測定した。

熱膨張係数も同様に炭化ケイ素繊維強化アルミニウム一方向複合材¹³⁾を製作し測定した。アルミニウムはA-1100を用い、繊維体積含有率は50%であった。

試料寸法は 5 mm × 5 mm × 15 mm とし長さ方向を繊維軸とした。測定装置は理学電機製熱分析装置 TMA を用い、アルゴンガス雰囲気中で 2 °C min⁻¹ の速度で昇温し室温 ~ 500 °C の温度範囲で測定した。

5.3.2 実験結果および考察

繊維径のヒストグラムを図 5.9 に示す。繊維径の平均値は 13.9 μm、標準偏差 1.65 μm、変動係数 (CV 値) 11.9 % で、分布はほぼ正規分布に近い。

この値はワーレン¹⁰⁾ ($\bar{x} = 14.5 \mu\text{m}$ 、 $\sigma_{n-1} = 1.45 \mu\text{m}$)、福永¹¹⁾ ($\bar{x} = 14.1 \mu\text{m}$ 、 $\sigma_{n-1} = 1.90 \mu\text{m}$) のデータに近い。炭化ケイ素繊維の繊維径のばらつきは炭素繊維、ガラス繊維に比べて大きい。繊維径のばらつきは主として紡糸工程で発生する。紡糸工程でのばらつきはポリカルボシランの性質によるところが大きい。ポリカルボシランは合成繊維に用いられる高分子物質に比べ分子量が低いため、紡糸して得られた繊維は脆弱で、弾性に乏しい。したがって熔融紡糸の際のポリカルボシランの熔融体粘度は数十ポイズの低い状態にあるものと推察される。そのためノズルに対し背圧はほとんど掛からず、吐出量が一定せず、また、紡糸の際張力を掛けられないということになる。さらに凝固の際、風など雰囲気変動の影響を受けやすいなどの問題がある。しかし繊維径のばらつきの改善については、現在検討を進めており、解決しつつある。

次にストランド法による引張強さの n = 30 のワイブルプロットを図 5.10 に示す。ワイブルプロットはほぼ直線状であり、引張強さがワイブル型の分布をしていることを示している。ワイブル平均は 3.18 GPa、形のパラメータ m は 17.1 と分布はシャープであり良好といえる。

炭化ケイ素繊維の熱伝導率は一方向強化の炭化ケイ素繊維アルミニウム複合材の測定値から次式を用いて計算した¹⁴⁾。

$$K_{ra} = [K_{ca} - (1 - V_f) K_{mva}] / V_f$$

K_{ra} : 繊維の熱伝導率、 K_{ca} : 複合材料の実測値 (116 kcal m⁻¹ h⁻¹ K⁻¹)

V_f : 繊維の容積率 (40%)、 K_{mva} : Al の熱伝導率 (187 kcal m⁻¹ h⁻¹ K⁻¹)

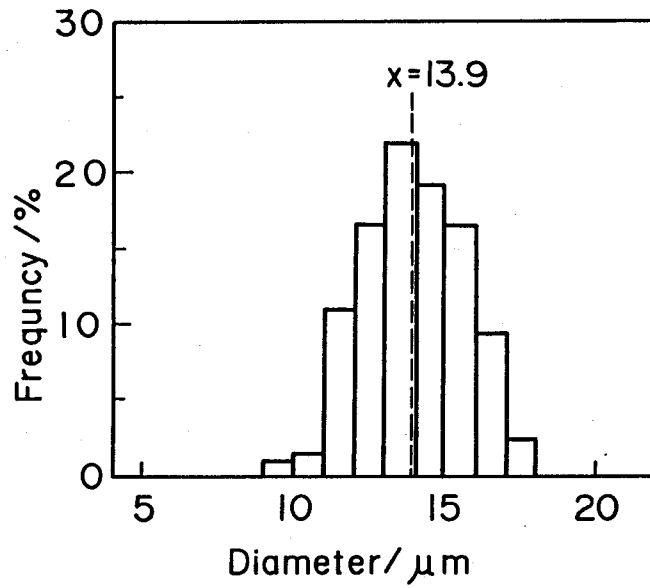


Fig. 5.9 Histogram of the fiber diameter(NLP-201).

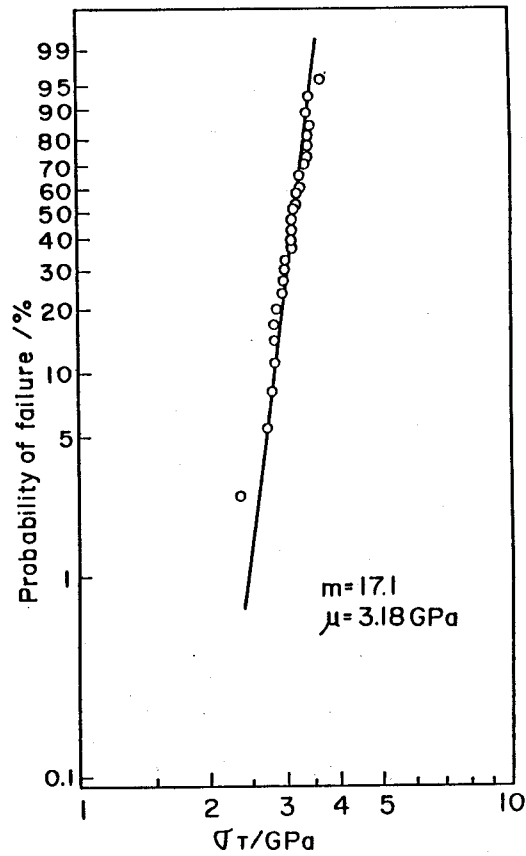


Fig. 5.10 Weibull plots of tensile strength of the SiC fiber (NLP-201).

計算の結果、炭化ケイ素繊維の軸方向の熱伝導率は $10\text{kcalm}^{-1}\text{h}^{-1}\text{K}^{-1}$ という値が得られた。

この値は炭素繊維（トレカM40、 $69\text{kcalm}^{-1}\text{h}^{-1}\text{K}^{-1}$ ）に比べて低く、ガラス繊維（ $0.8\text{kcalm}^{-1}\text{h}^{-1}\text{K}^{-1}$ ）に比べ高い。

炭化ケイ素繊維-アルミニウム複合材の熱膨張曲線を図5.11に示す。複合材の熱膨張曲線は非直線性を示し、その勾配から3つの段階に分けられる。

そこで室温から 120°C までの第1段階の勾配に基づいて複合材の熱膨張係数を算出すると $8.9 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ となる。この値を基に熱膨張係数の複合則により、次式から繊維の軸方向の熱膨張係数を算出した¹⁵⁾。

$$\alpha_c = \frac{\alpha_f V_f E_f + \alpha_m V_m E_m}{V_f E_f + V_m E_m}$$

ここで α_c : $8.9 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 、 α_f : 繊維の軸方向熱膨張係数

V_f : 繊維の容積比率 (50%)、 E_f : 繊維の弾性率 (176GPa)

α_m : Alの熱膨張係数 ($23 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)、 V_m : Alの容積比率 (50%)

E_m : Alの弾性率 (68GPa)

以上から炭化ケイ素繊維の軸方向の熱膨張係数を計算した結果、

$\alpha_f = 3.4 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ という値が得られた。この値はPrewoが¹⁶⁾炭化ケイ素繊維-ガラス複合材から算出した $3.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ とほぼ一致している。

炭化ケイ素繊維の熱膨張係数はエポキシ樹脂 $65 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 、鉄 $12 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 、銅 $17 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ などに比べ著しく低く、構造用材料の寸法安定性を向上させる意味で複合材料用強化繊維として優れている。

以上測定した炭化ケイ素繊維の各種特性をまとめて表5.1に示す。

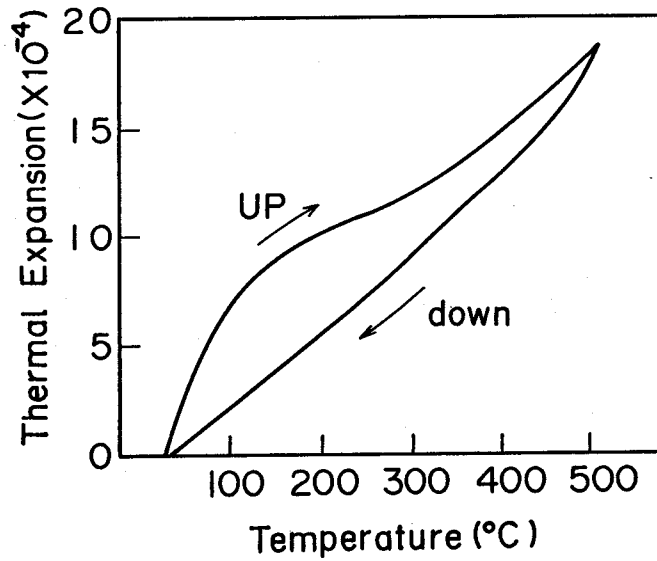


Fig. 5.11 Thermal expansion of axial direction in SiC fiber-aluminium composite ($V_f=50\%$).

Table 5.1 Typical properties of the SiC Fiber(NLP-201).

	\bar{x}	σ_{n-1}	CV
Filament diameter	13.9 μm	1.65 μm	11.9 %
Density	2.55 gcm^{-3}	-	-
Filaments/yarn	500	-	-
Count	210 g/1000m	-	-
Tensile strength	3.15 GPa	0.26 GPa	8.3 %
Tensile modulus	194 GPa	5.9 GPa	3.0 %
Strain to failure	1.63 %	0.13 %	8.0 %
Thermal conductivity	10 $\text{kcal m}^{-1}\text{hr}^{-1}\text{K}^{-1}$		
Specific resistivity	$4.3 \times 10^3 \Omega\text{cm}$		
Coefficient of thermal expansion	$3.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$		
Chemical composition	Si 59.3 %		
	C 30.4 %		
	O 10.1 %		
	H 0.2 %		

5.4 炭化ケイ素繊維の高温暴露における特性変化

炭化ケイ素繊維の高温特性については、繊維強化アルミニウム複合材を製作するために必要なアルミニウムの融点近傍の温度での強度特性の測定およびアルミニウムをコーティングした場合の影響など^{11) 17)}、FRMを主目的として研究されてきた。最近の炭化ケイ素繊維自体の耐熱材料、断熱材料への応用¹⁸⁾、セラミックス強化繊維としての応用¹⁹⁾などが進むにつれて、炭化ケイ素繊維の高温における強度特性の変化、繊維構造の変化についての報告がなされるようになった^{20) 21)}。しかし、これまでの報告では高温、短時間での挙動を見ているのみで、耐熱材料に必要な長時間にわたる高温暴露特性は調べられていない。

本研究は、炭化ケイ素繊維を高温下で長時間暴露することにより繊維物性および構造がどのように変化するかを、アルゴンガスおよび空気の雰囲気において検討し、炭化ケイ素繊維がどの程度の環境まで使用できるかを明らかにすることを目的とした。

5.4.1 実験方法

本研究に使用した炭化ケイ素繊維は、ニカロン (NLM-202)で、その代表特性を表5.2に示す。

Table 5.2 Typical properties of the SiC fiber(NLM-202)

Fiber diameter	15 μm
Filament/yarn	500
Density	2.55 g cm^{-3}
Tensile strength	2.7 GPa
Tensile modulus	200 GPa
Coefficient of thermal expansion	$3.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Composition of elements (atomic ratio)	$\text{Si}_{1.00}\text{C}_{1.29}\text{O}_{0.38}\text{H}_{0.10}$

繊維は直径 $15\mu\text{m}$ のモノフィラメントを500本収束したヤーンの状態になっており、表面にアクリル系の樹脂が1%程度収束剤として付着している。したがって実験前に繊維を溶剤としてメチルエチルケトンを用いて洗浄し収束剤を除去した。熱処理はシリコニット発熱体の管状電気炉で行い、炉芯管（アルミナ製、直径50mm、長さ1m）内にヤーンを静置し、アルゴンガス（純度99.9%ドライ）または空気を $1\ell\text{min}^{-1}$ の割合で流した。暴露温度は800、1000、1200、1400℃、時間は0.5～1000時間の範囲で実験した。

繊維の特性は暴露後室温で測定した。繊維の引張強さはJISR7601のモノフィラメント法で測定した。測定器はテンシロン（東洋測器製UTM-II型）を使用し、ゲージ長さは25mm、クロスヘッド速度は $1\text{mm}\text{min}^{-1}$ で行った。各処理条件における測定数は20本とした。繊維表面の観察には、走査型電子顕微鏡（明石製作所製Mini-SEM、以下SEMと略記する）を使用した。繊維構造の観察には、X線回折装置（理学電気製RAD-2B型）を用い、繊維は粉末化して測定した。また繊維の構成元素の変化をみるために、Si、C、O、Hの元素分析を行った。ケイ素はアルカリ融解後重量法で、炭素および水素は石炭分析のJIS M 8813に準ずる燃焼容量法で、酸素はReco社製酸素分析計でそれぞれ行った。

5.4.2 実験結果および考察

(1) 繊維の引張強さ

空气中、800～1400℃で暴露した炭化ケイ素繊維の室温における引張強さと暴露時間の関係を図5.12に示す。図中の星印は暴露前の繊維（以下オリジナル繊維と記す）を示し、すべての値は20本の測定値の平均値を示している。図5.13には、同様にアルゴンガス中で暴露した炭化ケイ素繊維の引張強さを示す。

空气中で暴露した炭化ケイ素繊維の引張強さは、800℃と1000℃ではわずかに1000℃のほうが低下しているが、ほぼ100時間まではオリジナル繊維の値を維持し、1000時間では800℃で2GPa、1000℃で1.7GPaまで低下した。1200℃では強度は2GPaまで低下した後、暴露時間の増加に伴い漸減する傾向をみせる。また1400℃では短時間で1.2GPaに低下し、2時間以上では引張

強さの測定が不能となるまでの劣化を示した。

一方、アルゴンガス中、800、1000℃で暴露した炭化ケイ素繊維は、暴露時間が100時間まではオリジナル繊維の引張強さ(2.7GPa)を維持している。しかし1200℃では1時間の暴露によって、その引張強さは約2GPaまで低下し、その値は24時間まで変わらず、100時間では徐々に低下する。1400℃では1時間で1.6GPaまで低下し、100時間では0.7GPaとオリジナル繊維の26%に低下した。

空気とアルゴンガスの雰囲気において、その引張強さの挙動を比較すると、同じ温度で暴露した場合はアルゴンガス中のほうが空気中より高い値を示し、強度劣化が少ないことがわかる。同様に暴露時間による低下もアルゴンガス中での暴露のほうが少ないことがわかった。

(2) 繊維構造の変化

X線回折による繊維構造およびSEMによる繊維表面の観察によれば、1000℃までの熱処理では炭化ケイ素繊維の構造および外観は顕著な変化を示していない。しかし、1200℃以上において空気中では α -クリストバライト(SiO_2)の生成が見られ、アルゴンガス中では β -SiCの結晶成長が認められた。図5.14に空気中で暴露した炭化ケイ素繊維の代表的なX線回折パターンを示す。

(a) オリジナル繊維では β -SiCの結晶面(111)、(220)、(311)に対応する非常にブロードなピークがみられる。(b) 1200℃、100時間では、(111)のピークが若干シャープになっている。(c) および(d) 1400℃では α -クリストバライトの生成が見られる。図5.15にアルゴンガス中で暴露した繊維のX線回折パターンを示す。図5.15(b)では β -SiCのピークが非常にシャープになっており結晶成長が著しいことを示している。空気中と異なり α -クリストバライトの生成は認められない。図5.16に空気中、図5.17にアルゴンガス中の暴露品のSEM写真を示す。1200℃、100時間では空気、アルゴン中ともオリジナル繊維と外観上差異は認められない。しかし空気中1400℃、24時間では明らかに炭化ケイ素繊維の外周に α -クリストバライトと見られる皮膜が生成し、その表面にひび割れが発生している。また100時間では皮膜の

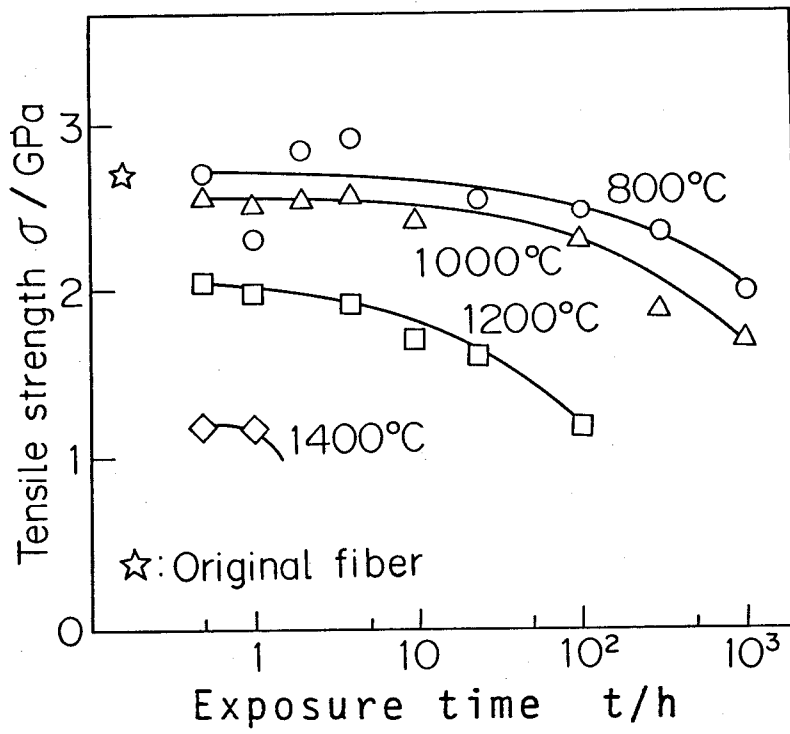


Fig. 5.12 Tensile strength of SiC fiber after exposure in air.

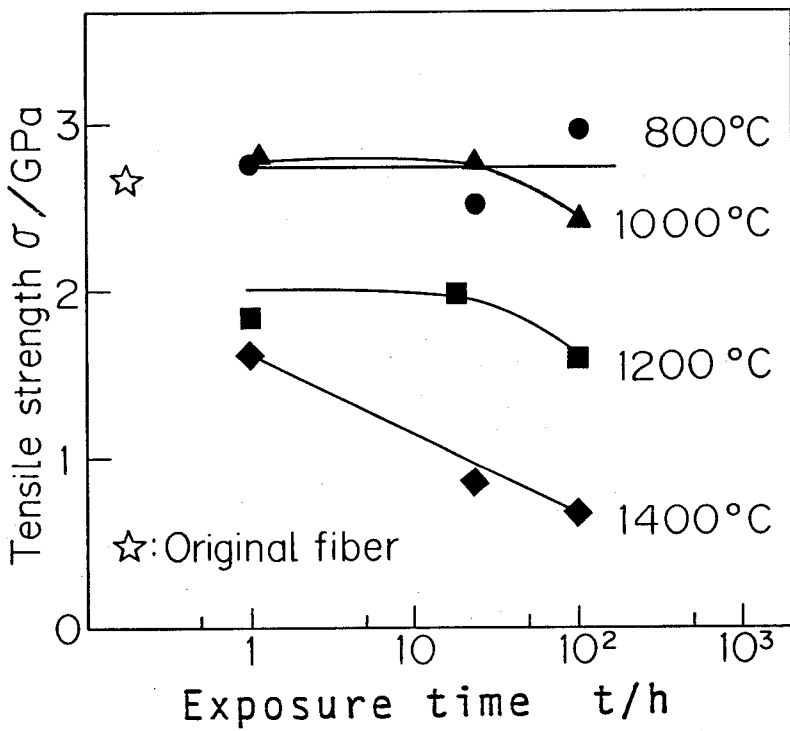


Fig. 5.13 Tensile strength of SiC fiber after exposure in argon gas.

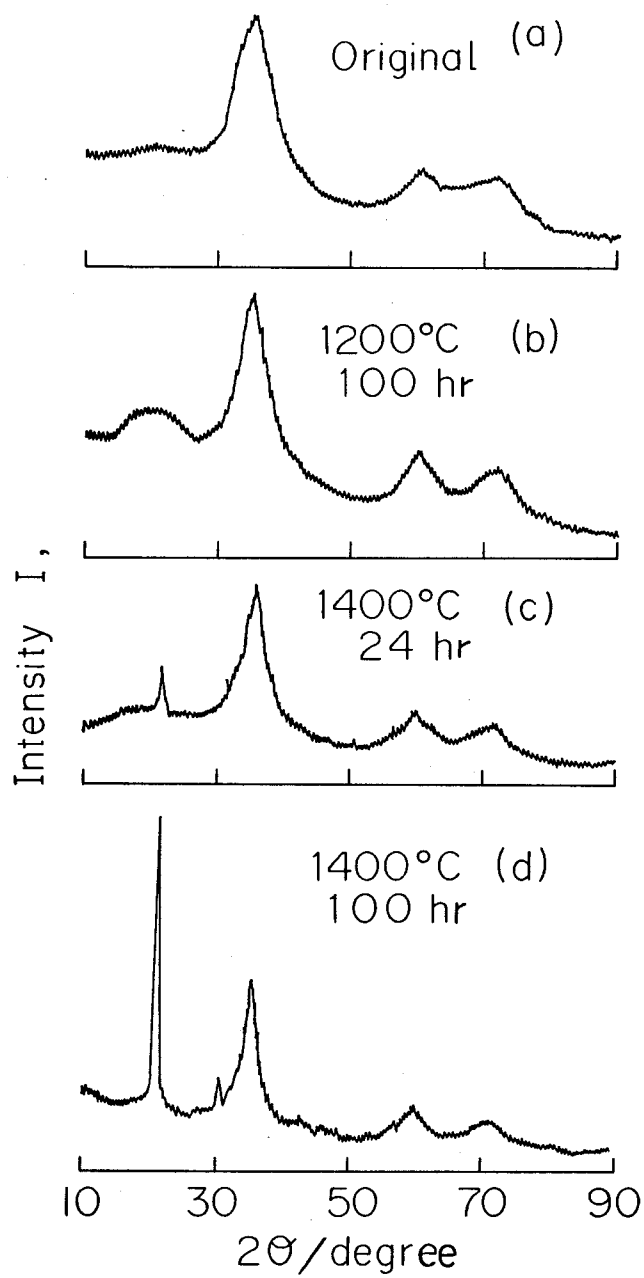


Fig. 5.14 X-ray diffraction pattern of the SiC fiber after exposure in air.

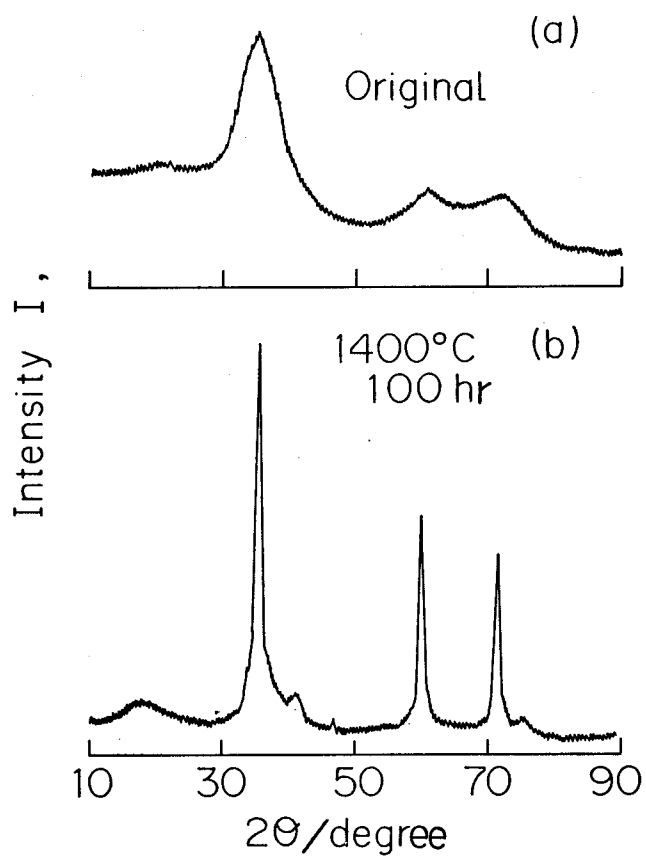


Fig. 5.15 X-ray diffraction pattern of the SiC fiber after exposure in argon gas.

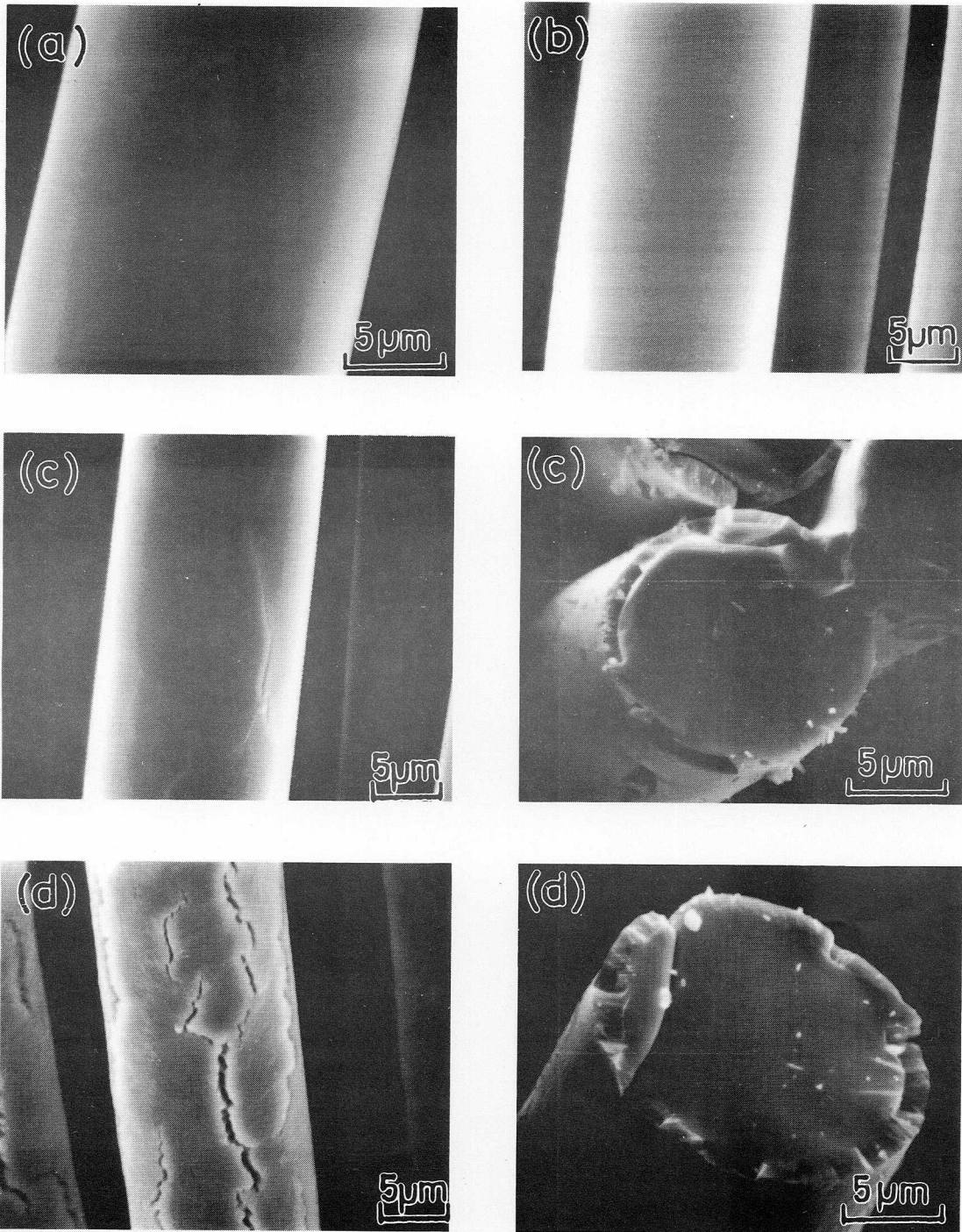


Fig. 5.16 Scanning electron micrographs of the SiC fiber after exposure in air.

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| (a) Original fiber | (c) 1400°C, 24 hours |
| (b) 1200°C, 100 hours | (d) 1400°C, 100 hours |

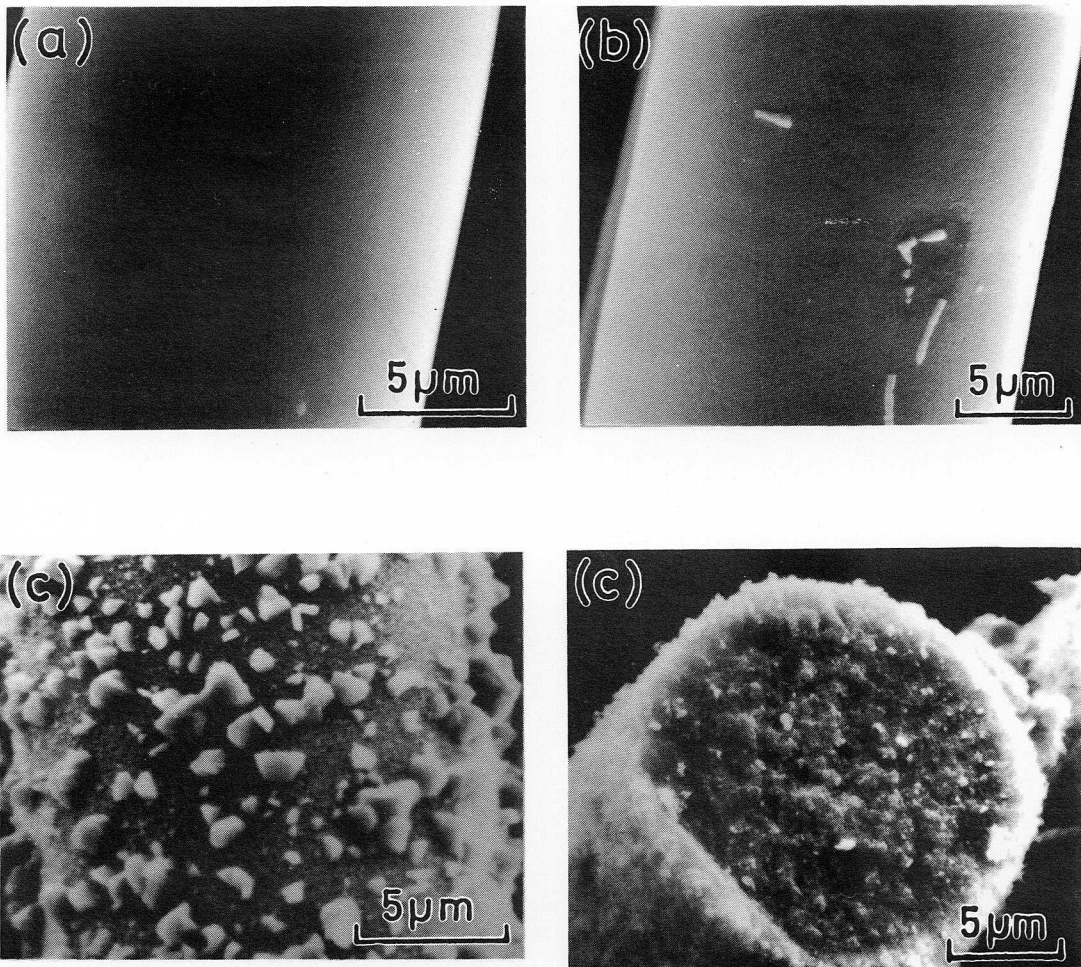


Fig. 5.17 Scanning electron micrographs of the SiC fiber after exposure in argon gas. (a) 1200°C, 100 hours
(b) 1400°C, 24 hours (c) 1400°C, 100 hours

厚さは約1.5 μm に達していることがわかった。一方、アルゴン中では異な
った様相を呈し、1400 $^{\circ}\text{C}$ 、24時間では表面が若干粗くなり、100 時間では
 $\beta\text{-SiC}$ の結晶粒が繊維表面に析出している。

ここで、 $\beta\text{-SiC}$ の (111) に相当するピークの半値幅より算出した結晶粒
の大きさ⁸⁾を、暴露温度、時間によりプロットしたのが図5.18である。

オリジナル繊維の結晶粒の大きさは16.5 \AA であり、800 $^{\circ}\text{C}$ ではアルゴン、
空気中とも1000時間までその大きさは変わらない。1000 $^{\circ}\text{C}$ では100 時間後か
ら若干の結晶成長がみられる。1200 $^{\circ}\text{C}$ では、暴露時間の増加に伴い漸増する。
1400 $^{\circ}\text{C}$ では短時間で大きな結晶成長が見られるが、空気中で処理されたもの
はアルゴンガス中に比べその成長は小さい。

(3) 元素組成の変化

表5.3にオリジナル繊維と暴露後の炭化ケイ素繊維の元素組成をSiを1と
した原子比で示した。

1200、1400 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間の処理では、いずれの雰囲気でもオリジナル繊維に

Table 5.3 Atomic ratio of the SiC fiber after exposure at high temperatur.

Temperature $^{\circ}\text{C}$	Time h	Atomic ratio							
		in argon				in air			
Original fiber		Si _{1.00}	C _{1.29}	O _{0.38}	H _{0.10}				
800	100	Si _{1.00}	C _{1.26}	O _{0.39}	H _{0.09}	Si _{1.00}	C _{1.16}	O _{0.44}	H _{0.09}
1 000	100	Si _{1.00}	C _{1.26}	O _{0.34}	H _{0.05}	Si _{1.00}	C _{1.08}	O _{0.50}	H _{0.04}
1 200	1	Si _{1.00}	C _{1.24}	O _{0.39}	H _{0.04}	Si _{1.00}	C _{1.27}	O _{0.36}	H _{0.05}
1 200	100	Si _{1.00}	C _{1.18}	O _{0.40}	H _{0.01}	Si _{1.00}	C _{1.06}	O _{0.60}	H _{0.01}
1 400	1	Si _{1.00}	C _{1.20}	O _{0.36}	H _{0.01}	Si _{1.00}	C _{1.22}	O _{0.43}	H _{0.00}
1 400	100	Si _{1.00}	C _{0.88}	O _{0.11}	H _{0.01}	Si _{1.00}	C _{0.94}	O _{0.66}	H _{0.00}

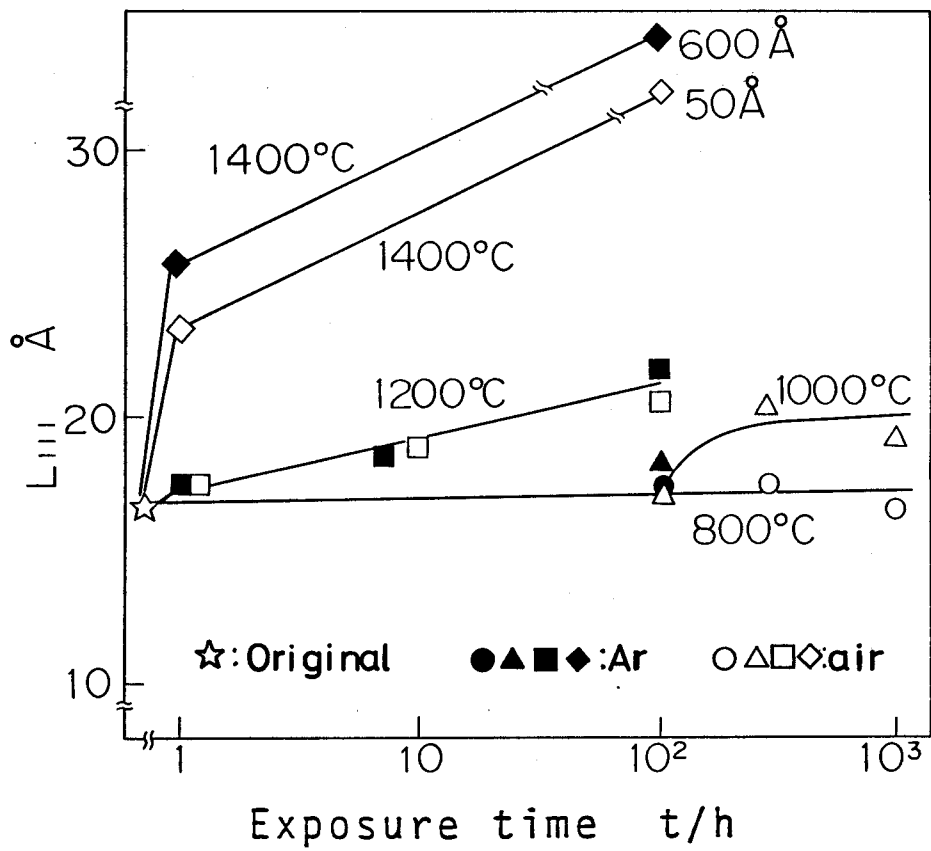


Fig. 5.18 Crystallite size β -SiC(L_{111}) after exposure.

比べ高温処理になるほどCの減少傾向が認められ、空气中、1400℃で暴露された炭化ケイ素繊維にはOの増加が認められる。100時間では、雰囲気、温度の影響が顕著に表れている。アルゴンガス中、1000℃までは顕著な変化はないが、1200℃以上ではCの減少が大きく、1400℃ではOが大きく減少している。これは繊維中のCとOの反応によりCOガスとなって脱離しているからと考えられる⁴⁾。一方、空气中でも高温になるほどCの減少が見られるが、これは雰囲気中の酸素との反応により生成するCOまたはCO₂としての脱離が主と考えられる。Oは図5.14および16に示されたように酸化によるSiO₂ (α-クリストバライト)の生成により顕著に増加している。

(4) 炭化ケイ素繊維の強度低下

炭化ケイ素繊維の引張強さについては、矢島²²⁾らが繊維の焼成温度との関係について論じている。そこでは、微細な結晶粒から形成される炭化ケイ素繊維の引張強さは、焼成温度が1200℃付近において最大値を示し、それ以上の高温においては強度が低下する傾向を示した。この原因はCOガスの生成と結晶の成長に起因し、これにより結晶粒界が明瞭となり、応力集中が起こりやすくなるためとされている。

そこで、図5.19にX線回析パターン β -SiC (111)のピークから求めた結晶の大きさと引張強さの関係を示した。結晶の大きさが増大するにつれ繊維の引張強さは低下している。すなわち、オリジナル繊維の結晶子サイズが16.5Åから25Åまで成長するにしたがい、強度は直線的に急激に低下する。それ以上の結晶子サイズでも結晶が大きくなるにつれて強度は低下するが、アルゴンガスのほうが空气中より強度低下の度合は少ない。アルゴン中、結晶子サイズ600Åの試料は1400℃、100時間暴露のものであるが、図5.17からもわかる通り大きな結晶が見られるとともに、繊維そのものがかなり多孔質な状態を呈しており、これが強度低下につながっていると考えられる。

このことから逆に繊維内部の変化を類推すると、炭化ケイ素繊維は暴露が進むにつれて微細な結晶子から大きな結晶粒子に成長し、結晶粒子間に微細な空孔が生じてくると考えられる。この空孔は繊維中に化学量論的にSiより

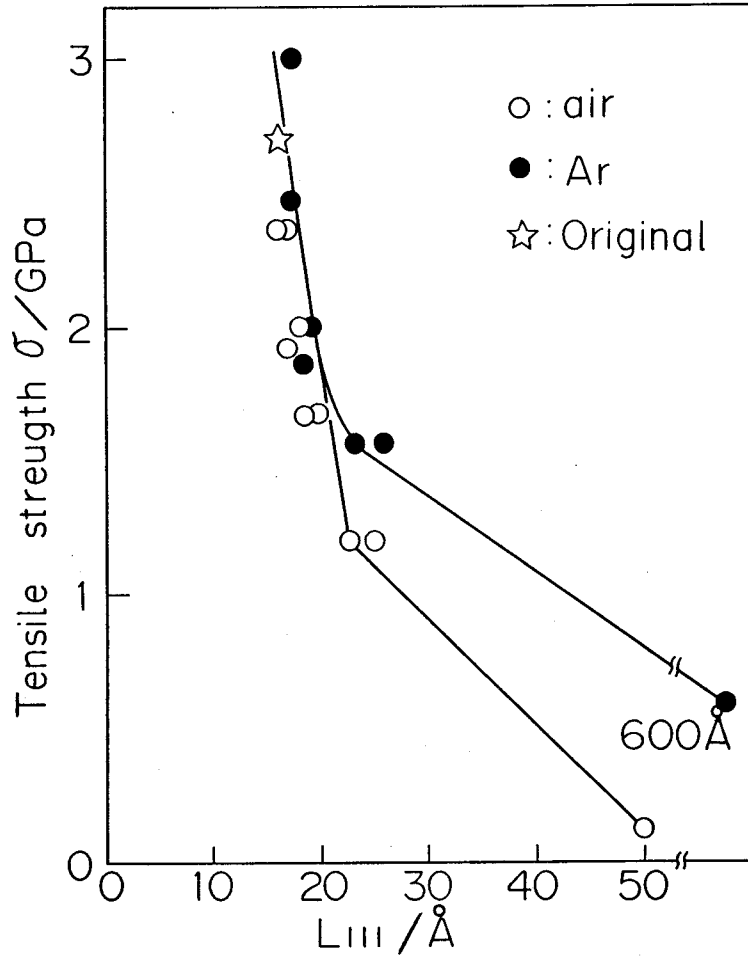


Fig. 5.19 Relation between tensile strength of SiC fiber and crystallite size of β -SiC(L_{111}).

多く含まれているCが結晶の成長に伴い遊離してOと反応し、COガスとして脱離することにより生成する。強度低下はこの空孔すなわち欠陥から生ずるのであって、見掛け上は結晶成長に伴う強度低下として表れているものと考えられる。

一方、空気中では図5.16に見られるようにSiO₂皮膜に生じたひび割れが繊維の表面欠陥として作用し、そのため強度が低下していると考えられる。このSiO₂皮膜を構成するα-クリストバライトは、高温ではβ-クリストバライトとして存在し、冷却する際220℃以下でα型に転移し、長さで2%、容積で6%の減少が起こる²³⁾。繊維表面のひび割れはこのβからαへの相転移の際、生成したものと考えられる。

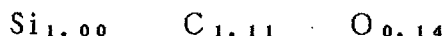
(5) 炭化ケイ素の結晶成長

炭化ケイ素繊維は高温暴露することにより結晶の成長および元素組成比の変動が認められるが、雰囲気によってその挙動はかなり異なる。特に高温で暴露した繊維の外観構造はそれより低い温度で処理したものに比べまったく異なる。

これについて考察してみると、アルゴンガス中で暴露された繊維の元素組成は1200℃までは大きく変わらないが、1400℃では繊維からCOガスが脱離することによりSiCの結晶化が進行する。すなわち、COガスの発生がSiCの結晶成長の一つの条件となっていると考えられる。この考えを前提として空気中、1400℃、100時間処理の繊維について考察する。図5.16から炭化ケイ素繊維の外周部にはSiO₂の殻が見られるが、内部は外観上オリジナル繊維と変化ないように見える。表5.3の元素組成を基に内部と外殻の元素組成を推定してみることとする。すなわち、この暴露条件での繊維の元素組成比Si_{1.00}、C_{0.94}、O_{0.66}は内部がSi_xC_yO_z、外殻がSi_nO_{2n}から構成されていると仮定すれば、 $x + n = 1.00$ 、 $y = 0.94$ 、 $z + 2n = 0.66$ となる。また図5.16(c)から処理繊維の直径は15μm、そのうちSiO₂皮膜の厚さは約1.5μmであることからSiO₂部分が繊維全体の19%を占めていることとして、

$$\frac{\text{Si}_n \text{O}_{2n}}{\text{Si}_x \text{C}_y \text{O}_z + \text{SiO}_{2n}} = 0.19$$

とすれば、内部の元素組成は次のようになる。



これはアルゴンガス中の1200℃、100時間、または1400℃、1時間暴露に近い元素組成比である。図5.18から、空气中、1400℃、100時間暴露品の結晶の大きさは、アルゴンガス中1400℃、1時間処理(25Å)に比べ50Åと大きい。同、100時間暴露品(600Å)に比べた場合、結晶は成長していない。以上から、空气中で熱処理された炭化ケイ素繊維では外周部にSiO₂皮膜が形成される際、Cは酸化され脱離するが、皮膜により繊維内部からのCOガスの発生は阻害され、β-SiCの結晶成長が抑制されていると考えられる。

5.5 考 察

炭化ケイ素繊維の元素組成は表5.1に示すように、Si、C、O、Hから構成されている。これを酸素1としたモル比で表すと、Si 3.37、C 4.02、O、H 0.2となり、化学量論的にケイ素に比べ炭素が多いことがわかる。炭化ケイ素繊維をX線回折で結晶状態を観察すると、β-SiCの結晶子サイズ

(L₁₁₁)は16.5Åと小さく、結晶は未発達で無定形に近い。したがって炭化ケイ素繊維の構造を、構成する化合物で区分することは困難ではあるが、議論を進めるために、SiC、SiO₂、遊離のCで構成されていると仮定してみる。その場合の構成比率を元素分析値から計算すると表5.4のようになる。

5.2項で述べたように、炭化ケイ素繊維の電気比抵抗は熱処理温度により大きく変化する。この電気比抵抗の変化は炭化ケイ素繊維の構造と組成の変化によるものと考えられる。1000~1450℃の範囲の温度での二次焼成における電気比抵抗と β -SiC L₁₁₁の結晶子サイズ、密度との関係を図5.20に示す。

密度、結晶子サイズが増大するにつれて電気比抵抗は減少する。電気比抵抗の値の対数と両特性の関係についてみると結晶子サイズは曲線関係であるのに対し、密度はほぼ直線関係にある。二次焼成温度が1200℃以下ではX線回折のパターンはブロードであり、結晶子サイズの測定精度も悪い。したがってこのような差が表れてくるものと考えられる。

二次焼成における繊維構造の変化は、主として残留している水素の脱離に伴う無機物としての骨格形成であると考えられる。この間、繊維は収縮し、密度が上昇する。1300℃以上から結晶成長も始まるが、まだ結晶子は小さい。したがって1000~1400℃の範囲の温度での二次焼成による電気比抵抗の減少は、無機物としての骨格形成に伴う水素の脱離、密度の上昇に起因するものと考えられる。また1400℃までの二次焼成温度の上昇に伴う引張強さの増大も、骨格形成に伴う繊維構造中の欠陥の減少によるものと考えられる。

次に1380℃以上の温度での熱処理に伴う構造の変化について考察する。図5.21に1380~1600℃の熱処理に伴う密度、結晶子サイズ、酸素および窒素含有量の変化を示す。

まず1380℃、3時間の熱処理により、結晶子サイズは23Åから38Åまで増大し、それに伴い電気比抵抗も 4×10^3 から 6×10^2 まで低下する。さらに1480℃までの熱処理では密度、結晶子サイズは徐々に増大する。これに伴い電気比抵抗の下降も緩やかである。そして1480~1540℃の範囲の温度での熱処理ではすべての特性が急激に変化する。ここで注目すべきことは、この温度範囲で酸素含有量が急激に減少していることである。高温での酸素の脱離現象は各研究者から多くの報告が^{5) 10) 20) 21)}なされているが、下記の反応式で示されるように、繊維中のSiO₂と遊離炭素とが反応しCOガスとなって脱離するものと考えられる。

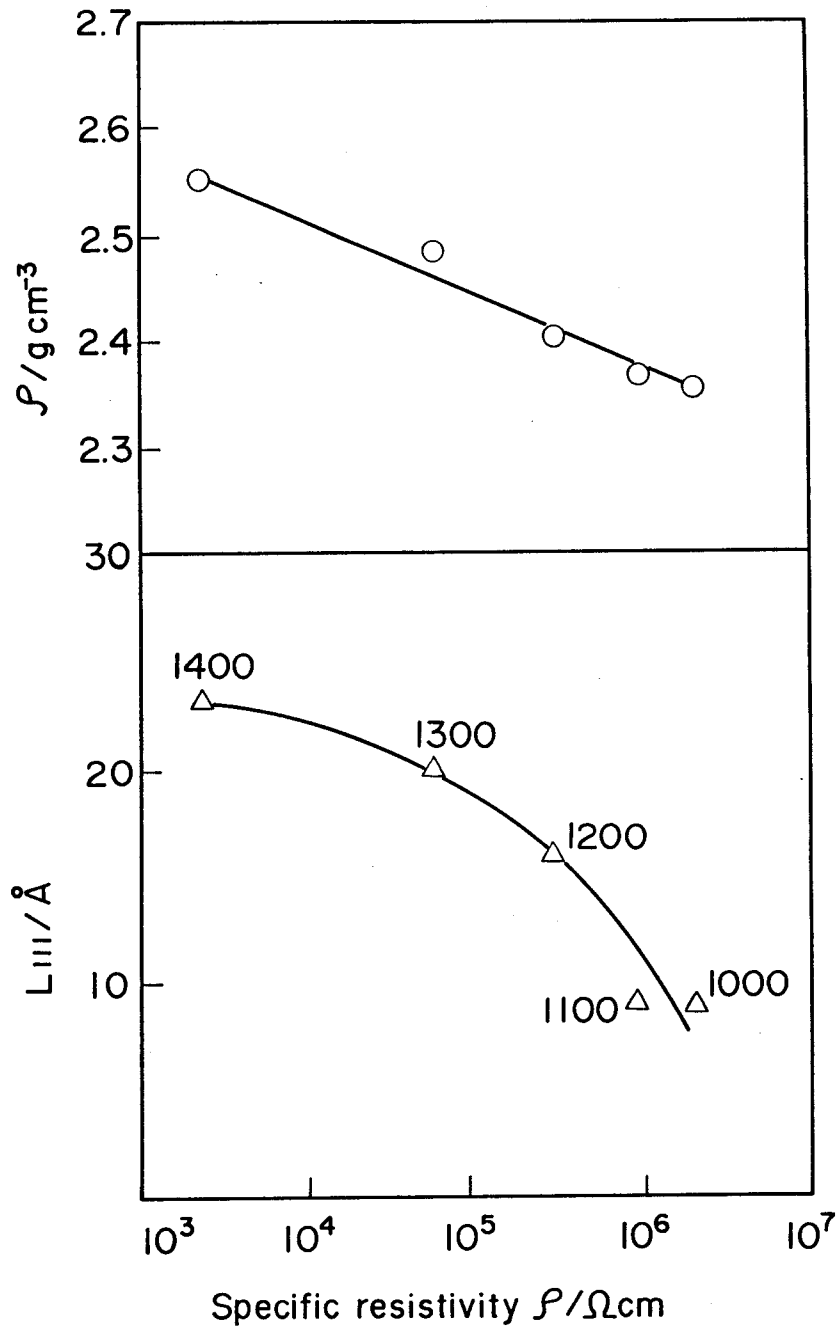


Fig. 5.20 Density(\circ) and crystallite size of β -SiC(L_{111})(Δ) vs. specific resistivity of the SiC fiber.

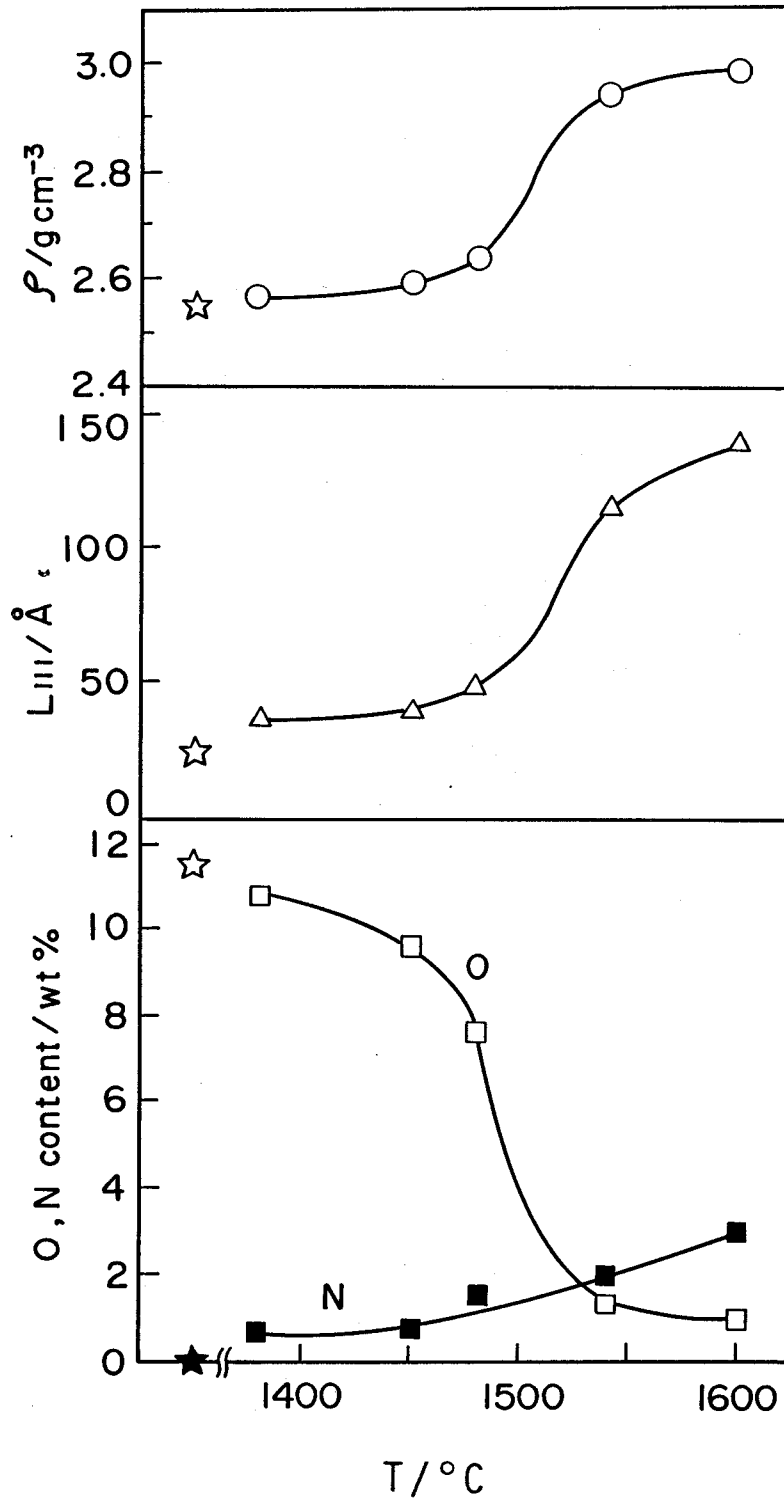


Fig. 5.21 Density(\circ), crystallite size of β -SiC(L_{111})(Δ) and oxygen(\square) and nitrogen(\blacksquare) content of the SiC fiber vs. heat treatment temperature.

☆★: original fiber



Mah ら²¹⁾ は真空中、1200℃処理での発生ガスの質量スペクトルにより、COガスを確認している。このCOガスの脱離に伴い結晶子サイズ、密度ともに急激に増大し、電気比抵抗も $10^2 \Omega \text{cm}$ から $10^0 \Omega \text{cm}$ に下降している。また繊維中の酸素が β -SiCの結晶化を抑制することは第4章でも述べたが、この場合酸素の脱離により一挙に結晶化が進んだと考えられる。

以上から高温熱処理による炭化ケイ素繊維の電気比抵抗の変化は β -SiCの結晶成長と密接な関係がある。再結晶炭化ケイ素(α 型)の常温での電気比抵抗は緑色系で $0.5 \Omega \text{cm}$ 、黒色系で $200 \Omega \text{cm}$ とのデータ²⁴⁾があり、結晶性が高くても不純物により電気比抵抗は変動する。炭化ケイ素繊維の場合1540℃以上の処理により酸素が脱離したものは、黒色から黄緑色に変色する。したがって結晶化が進み不純物が減少することによって電気比抵抗が、 $0.5 \Omega \text{cm}$ に近づくものと考えれば、繊維の電気比抵抗と結晶性との関係は説明できる。しかし繊維の電気比抵抗には遊離炭素も関係している可能性がある。

酸素が脱離した後の炭化ケイ素繊維の特性と組成を表5.5に示す。

原子比から計算すると、Aでは遊離炭素が5.7mol%含まれている可能性がある。しかしBでは、むしろケイ素の比率の方が若干多く、遊離炭素は含まれていな

Table 5.5 The properties of the SiC fibers after heat treatment at high temperature.

No.	Heat treatment		Atmosphere	Resistivity $\rho / \Omega \text{cm}$	Density ρ / gcm^{-3}	Crystallite size $L_{111} / \text{\AA}$	Elementary composition wt%			
	T/°C	t/h					Si	C	O	N
A	1560	3	N_2	7.2	2.72	80.3	66.5	26.6	3.1	3.8
B	1540	3	Ar	30	3.11	218	$\text{Si}_{1.07}$	$\text{C}_{1.00}$	$\text{O}_{0.09}$	$\text{N}_{0.12}^{\text{a)}$
							69.9	29.0	0.8	0.2
							$\text{Si}_{1.03}$	$\text{C}_{1.00}$	$\text{O}_{0.02}$	$\text{N}_{0.01}^{\text{a)}$

a) Atomic ratio.

いし色も緑色である。電気比抵抗はAよりBの方が高い。このデータからみると電気比抵抗は結晶性よりも遊離炭素に関係するとした方が説明しやすい。

5.6 結 論

本章では炭化ケイ素繊維の最終製造工程である一次焼成および二次焼成温度による繊維特性の変化を検討し、繊維強化複合材用繊維として最も適した高強度、高弾性率を有し、しかも直線性の優れた炭化ケイ素繊維を焼成する条件を見いだしたことを述べた。さらに熱処理温度と繊維の電気的特性との関係を検討し、熱処理温度により $10^0 \sim 10^6 \Omega \text{cm}$ の範囲で任意の電気比抵抗をもつ繊維を製造できることを明らかにした。またこれらの繊維強化樹脂複合材は特徴ある誘電特性を示し、高電気比抵抗領域のものでは誘電損失が小さく、レドームなど電波透過材料として適しており、低電気比抵抗領域のものは誘電損失が大きく、電波吸収体として有望であることを明らかにした。

複合材強化用繊維として具備すべき各種特性を測定し、炭化ケイ素繊維は引張強さ3.15GPa、ワイブル分布係数 $m=17.1$ 、引張弾性率194GPa、熱膨張係数 $3.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ と特性のばらつきも含め優れた機械的特性を有することを確認した。ただ今後の課題として繊維径のばらつきは $CV=11.9\%$ と炭素繊維に比べ大きく、改善する必要がある。

また空気およびアルゴンガス中での高温暴露試験における特性変化を測定し、1000℃、100時間の暴露後も繊維の強度、構造ともほとんど変化しないことを確認した。また1200℃での短時間の暴露では、2.0GPa以上の強度を維持した。さらに1400℃では、強度が低下するが、その際の、繊維構造の変化を詳細に検討し、強度低下の原因を解明した。その結果、空気中では酸化により繊維表面にクリストバライト(SiO_2)の層が形成され、ひび割れが発生すること、アルゴンガス中では結晶成長とCOガスの脱離により結晶粒子間に欠陥が発生することが原因であることを明らかにした。

参考文献

- 1) S. Yajima , Y. Hasegawa , K. Okamura , Nature , 266 , 521 (1977).
- 2) S. Yajima , H. Kayano , K. Okamura , M. Omori , J. Hayashi ,
T. Matsuzawa , K. Akutsu , Am. Ceram . Soc . Bull., 55, 1065
(1976).
- 3) Y. Hasegawa , M. Iimura , S. Yajima , J. Mater . Sci., 15 , 720
(1980).
- 4) Y. Hasegawa , K. Okamura , J. Mater . Sci., 18 , 3633 (1983).
- 5) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田滋, “炭素繊維”近代編集社, (1983) P.111.
- 6) “JIS R7601 炭素繊維引張試験法”日本規格協会 , (1980).
- 7) “JIS R7202 高純度黒鉛素材の物理試験方法”日本規格協会, (1979).
- 8) 仁田勇 “X線結晶学”下巻, 丸善 , (1961) P.489.
- 9) 内藤喜之, 電子計測 , 8 , 62 (1970).
- 10) C. H. Andersson , R. Warren , Composites , 15 (1) , 16 (1984).
- 11) H. Fukunaga , K. Goda , SAMPE Journal , Nov./Dec., 27 (1985).
- 12) 石川敏功, 寺西春夫, A ℓ -ある , 3, 7 (1985).
- 13) S. Yajima , K. Okamura , J. Tanaka , T. Hayase , J. Mater. Sci.,
16 , 3033 (1981).
- 14) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田滋, “炭素繊維”近代編集社, (1983) P.204.
- 15) R. A. Sharperry , J. Comp . Mater., 2 , 380 (1968).
- 16) K. M. Prewo , J. J. Brennan , J. Mater . Sci., 17 , 1201 (1982).
- 17) 小原嗣朗, 武藤範雄, 日本金属学会誌 , 45 (4), 411 (1981).
- 18) 石川敏功, 佐々木英規, “(岡村清人監修)炭化ケイ素材料”CMC,
(1985) P.125.
- 19) K. M. Prewo and J. J. Brennan , J. Mater. Sci., 17 , 2371 (1982).
- 20) G. Simon and A. R. Bunsell , J. Mater. Sci., 19 , 3649 (1984).

- 21) T. Mah , N. L. Hecht , D. E. McCullum , J. R. Hoenigman ,
H. M. Kim , A. P. Katz and H. A. Lipsitt , J. Mater. Sci., 19 ,
1191 (1984).
- 22) S. Yajima , K. Okamura , T. Matsuzawa , Y. Hasegawa and
T. Shishido , Nature , 279 , 706 (1979).
- 23) 窯業協会編, “窯業工学ハンドブック” 技報堂 (1966) P.188.
- 24) “Encyclopedia of Chemical Technology 2nd ed.” , Vol. 4 ,
The Interscience Encyclopedia Inc., New York, (1962) P.121.

第 6 章 品質管理の活用

6.1 まえがき

筆者の所属する会社においては1982年より本格的な全社的品質管理 (TQC) を導入し、効率的な体質改善を積極的に推進してきた。その理由は新製品の早期企業化が急務であり、TQC の導入により、その効率的な推進を図る必要があったからである。

特に炭化ケイ素繊維 (商品名ニカロン、以下ニカロンと略記する) の企業化に対しては、国有先端技術育成の見地から、新技術開発事業団を介して国から多額の開発資金が融資されており、当社の発展のためだけではなく、国家的な助成に報いるためにも、また各業界からの早期企業化の要望に沿うためにも、早期の工業生産を実現しなければならなかったのである。

筆者は、このような背景から、ニカロンの工業化プラントの企画設計に当たっては、各種の品質管理 (QC) 手法を活用して所期の目標を達成し¹⁾、工業生産への移行に当たっては、新たなQCの手法を活用して生産準備段階における初期流動期間を短縮することができた²⁾。その結果、1983年末新技術開発事業団より委託開発課題の実施成果は成功との認定を受けた。これが第一の要因となって1985年11月、筆者の会社はデミング賞委員会からデミング賞実施賞を授賞されたのである。以下その具体的な実施例について述べることにする。

6.2 工業生産設備の企画・設計

6.2.1 はじめに

一般に新製品開発のスケールアップに当たっては、生産初期段階では予期せぬ工程トラブル、または品質トラブルにより、本生産の開始が遅れることが往々にして起こりやすいといわれている。筆者はニカロンのパイロットプラントから量産プラントへのスケールアップに際し、目標品質、目標コストの設定、ネック技術の抽出および解決というプロセスを経てプラント設計を行い Reviewed dendrogram³⁾ (RD) 手法を中心とするQC手法を活用した。

6.2.2 開発目標の設定

(1) 目標設定に当たって

開発の必要な方向を市場のレベルと品質のレベルから求め、目標設定の根拠とした。

今後の重要市場として、たとえばスペースシャトルについては、耐熱性を最重点としてその要求品質レベルと現状レベルから、今後の開発目標を設定した。

各種市場情報からの商品化企画の概要を図6.1に示す。

(2) 目標設定

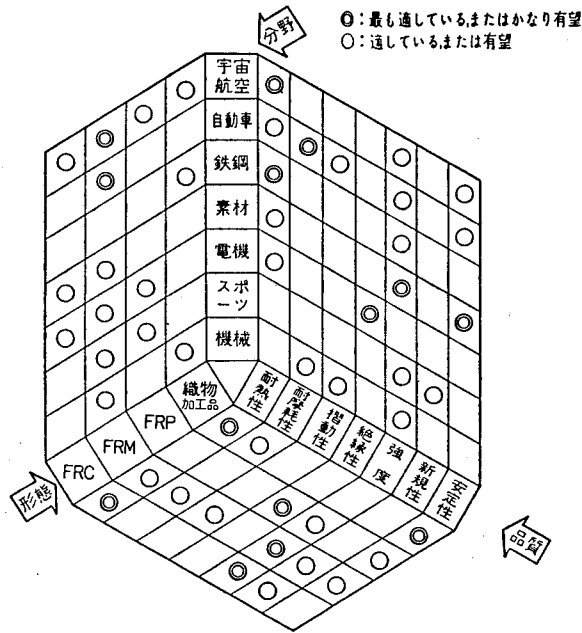
Q、C、Dの目標設定は次のように行った(図6.2参照)。

(a) 目標品質

ねらいとしている市場からの要求品質を機能展開し、Q表を作成し、そこから目標品質Qを設定した。さらに市場の成長度および技術的難易度を考慮し、第一次目標品質を Q_1 、第二次目標を Q_2 とした。

(b) 目標原価および生産量

市場ニーズおよび競合品の需要、コスト情報をもとにフィジビリティ・スタディを繰り返し行って設定した。 Q_1 、 Q_2 と対応する第一次および第二次目標を C_1 、 D_1 および C_2 、 D_2 とした。



注) 機械には伊工業メーカーを含む
 素材には非鉄金属, 窯業, 化学を含む

図 6.1 ニカロンの市場と要求品質および形態

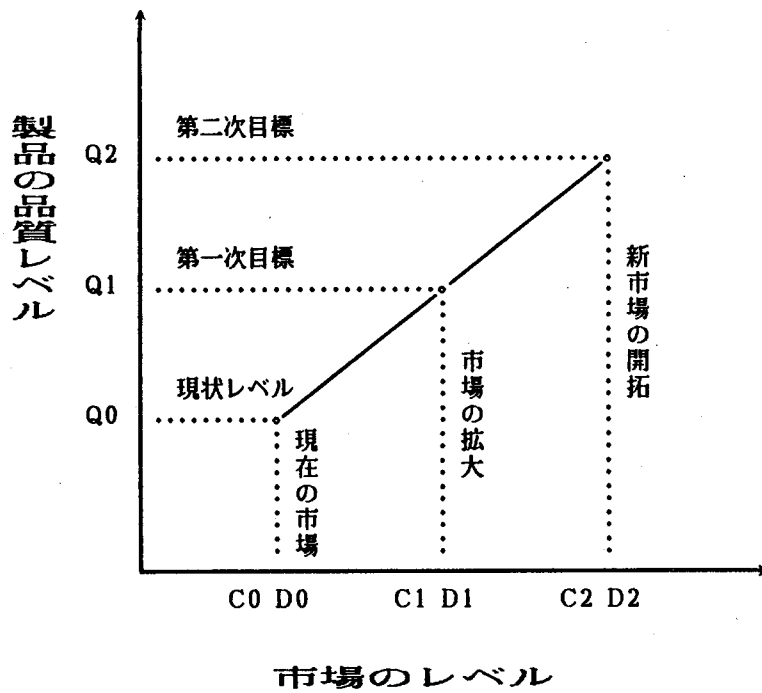


図 6.2 目標品質の設定

6.2.3 目標達成のために解決すべきネック技術の抽出

目標達成のために解決すべきネック技術は、次の項目より抽出した(図6.3参照)。

- ① Q：現状品質と目標品質とのギャップ
- ② C：現状からの推定原価と需要予測による目標原価とのギャップ
- ③ その他：量産プラントで想定される問題点の特性要因図からの要因項目

次に改善の効果をあげるために、抽出したネック技術について重要度評価を実施した(図6.4参照)。

各項目についてQ、C、Dに対する改善効果の大小によりウェイト付けをし、重要度をA、B、Cで評価付けを行った。その結果、重要度評価A、Bを重点ネック技術項目(14件)として絞り込んだ。さらに、難易度、緊急度によりネック技術を3つに分類し、解決スケジュールを立案した。

- ① プラント設計のために解決すべきネック技術…………… 5件
 - a) 引張弾性率の向上
 - b) 紡糸フィラメント数の倍増(25 → 500)
 - c) 一次焼成炉材質の選定
 - d) 二次焼成量産方式の開発
 - e) 搬送作業の省力化
- ② プラント運転のために解決すべきネック技術…………… 5件
 - f) 原料品質の改善
 - g) 長時間紡糸
 - h) 紡糸糸切れの減少
 - i) 繊維径バラツキの減少
 - j) 製品長さの増大
- ③ 第二次目標達成のために解決すべきネック技術……… 4件
 - k) 原料価格の低減
 - l) 繊維径の細化
 - m) 不融化詰め量の増大
 - n) 耐熱性の向上

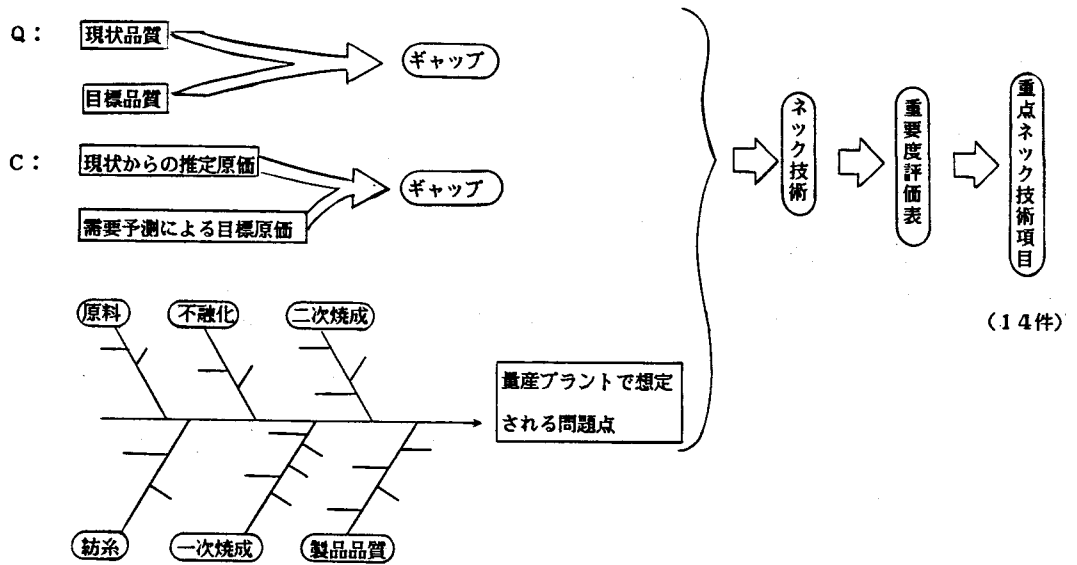


図 6.3 ネット技術の抽出

◎3 対応が強い
 ○2 対応がかなりあり
 △1 対応が若干あり

分類	NE項目	Q		C					D	合計点数	重要度評価	*緊急度	*難易度	**解決目標時期	
		性能	形態	バラツキ	原料	人件費	電力費	その他材料	設備固定費						生産量確保
		5	4	3	4	3	2	1	1						4
Q: 現状と目標のギャップ	引張弾性率の向上	◎15								15	◎	○	1		
	繊維径のバラツキの減少	◎10	◎9							19	◎	△	2		
	繊維径の細化	◎10	◎8							18	◎	△	3		
	毛羽の減少	△8	◎8							13	C				
	原料品質の改善	◎15			◎8					8	◎	○	2		
C: 現状と目標のギャップ	製品長さの増大		◎12			◎6		△		19	◎	△	2		
	原料価格の低減				◎12				◎12	24	◎	◎	3		
	紡糸フィラメントの倍増		◎8			◎6			◎2	28	◎	△	1		
	紡糸作業の省力化					◎9				9	C				
	不融化詰め量の増大						◎6		◎2	16	◎	△	3		
	搬送作業の省力化					◎9			◎8	17	◎	△	1		
	紡糸系切れの減少	◎10	◎8		◎8	◎9			◎17	47	◎	○	2		

**) 解決目標時期
 1: プラント設計まで
 2: プラント運転まで
 3: 2次品質目標達成時

*) 緊急度 難易度
 ◎緊急 難
 ○やや緊急 やや難
 △普通 普通

図 6.4 ネット技術重要度評価表

6.2.4 ネット技術の解決

ネット技術の解決には、RD手法を活用した（図6.5参照）。

たとえば、重点ネット技術項目として抽出された「紡糸フィラメント数の倍増」に関しては、品質、設備、操作の各項目について目標を定めレビューし、QA表と関連付けを行って試験、検討項目を拾い出し、試験検討項目一覧表とそのスケジュール表を作成し実施した。

これと同様に、すべてのネット技術項目についてもレビューを実施した。特に品質の確認についてはL₁₆型などの直交実験を行い、その結果QA表に記入し、これまでの不明確な部分を補強した。

さらに主要設備については、設計の信頼性を高めるため、パイロットプラントにおける知見を活用し、表6.1のようなFMEA⁴⁾ (Failure mode effect analysis) を実施した。

NE項目	検討項目	目標	構想	Q (QUESTION) and A (ANSWER) FLOW					
				Q11 実績はあるか	A11 なし	Q12 実験できるか	A21 現行プラント不可	Q31 改造は可能か	A31 可能、費用大
紡糸フィラメント数の倍増	設備	紡糸フィラメント数倍増	(1) ノズル孔数の倍増	Q11 実績はあるか	A11 なし	Q12 実験できるか	A21 現行プラント不可	Q31 改造は可能か	A31 可能、費用大
			(2) 現行ノズル数の倍増	Q21 実績はあるか	A11 あり	Q22 実験できるか	A22 できる	Q32 ノズルの間隔は	A32 COO
								Q33 ノズルの位置は	A33 実験
								Q34 引取角度は	A34 実験
								Q35 引取方法は	A35 COO
								Q44 フライ分かれしないか	A44 分かれる
								Q45 フライ分かれしないか	A45 分かれる
品質	現状と同等以上の品質の確保	工程標準条件を中心として実施	Q11 特性変化はないか	A11 実験	Q21 製造条件は	A21 実験			

図6.5 RD手法活用によるネット技術の解決

表6.1 熱処理炉の FMEA

構成品	機能	故障モード	原因	影響		補修方法	故障の等級				対策, 進め方
				システム	作業者		頻度	致命度	点数	等級	
プッシャーヘッド	搬送	プッシャーヘッド車輪の脱落	振動 ネジ止め不十分	機能停止	なし	セットボルト修正	1	9	9	C	
レール		レールの脱落	溶接不良	機能停止	なし	レール面取り 溶接方法の改善	2	9	18	B	
光電管		作動不良	ガラス窓に異物の付着	機能停止	なし	光電管→リミットスイッチへ変更	2	5	10	C	
トレイ		搬送不良	トレイの変形	機能停止	なし	トレイ 外面切削修正	3	9	27	A	トレイ材質変更 SUS→カーボン
		ジャムアップ	トレイの変形	機能停止	なし	トレイ切削修正	3	9	27	A	同上
クロスプッシャー		作動不良	トレイの変形 レールとの摩擦 大 プッシャー作動不良	機能停止	なし	トレイ, レールの修正	3	9	27	A	クロスプッシャーのエアシリンダー→ボールスクリュースクリューに変更

6.2.5 成果と考察

- 1) RD手法によりプラント設計に必要なネック技術5件(a~e)すべてを解決し、プラント設計および設備工事を計画どおり仕上げる事ができた。
- 2) プラント運転に関するネック技術5件(f~j)も、プラント製作段階で目標品質を達成し、量産プラントの操業条件をあらかじめ策定する事ができた。
- 3) 今回の活動実績から新製品開発の仕組が改善できた。
- 4) 今後、テストランにおけるトラブル発生予測を十分行い、綿密な計画を立案し、テストラン期間の短縮を図り、早期本格稼動を実施する。
- 5) 開発目標Q、C、Dの達成。
- 6) 新たな新製品開発の仕組を炭化ケイ素繊維の応用製品の開発に適用し、PDCAを回し、より一層充実したものにして行く。

6.3 工業生産設備の運転

6.3.1 はじめに

シーズ型の新製品は、開発の進捗に平行して絶えずユーザーのニーズの裏付けをとっていくことが特に大切である⁵⁾。また、これらの新製品の用途開発をしていく過程においては、品質、原料、工程の変更を伴うことが多く、その際には費用、時間、労力等の増大による無駄な出費をできるだけ抑制する必要がある。

新製品の開発における生産準備段階では、上流側の研究所と下流側の工場との品質保証上の連携プレーがきわめて大切である。生産段階で実際に物をつくるのは現場作業員であり、そこで、技能の程度により良品も生まれれば不良品も生まれる。結果では遅く、要因系でまず管理する必要がある。

しかし、素材産業では最終製品でのニーズが作業員までに伝わりにくく、ユーザーのニーズと作業員の行動との結び付きを明らかにした使いやすいQCのツールが必要とされ、このようなツールは教育上でも効果が予想される。

本節では、従来使われている品質展開手法に加えて、新たな製造現場での点検項目を抽出したQA工程表を導入し、生産初期段階でのトラブルを防止し、初期流動期間の短縮という成果を得た。

6.3.2 試作段階での品質展開と品質改善

1980年代後半は複合材料の時代といわれており、強化用繊維の品質が複合材料の品質を支配するのはすでに公知である。炭素繊維はその最も代表的な強化用繊維であるが、高温空気中における酸化による強度劣化、あるいは複合化工程におけるある種の金属との反応による劣化などの欠点を有する。ニカロンはそのような炭素繊維の固有の欠点を解決しうる唯一の新素材として、炭素繊維以上のニーズが期待できる。

ニカロンの開発は、当社がTQCを導入する以前から進められており、ニカロンの品質展開表はパイロットプラントでの試作段階から導入されたが、当初は十分なものとは言えなかった。

すなわち、ニカロン試作品（NL-100）の段階においてユーザーから、ニカロン強化セラミックス複合材の強度が不足するというクレームが起こった。そこで、この原因を究明し、さらに高品質のグレード（NL-200）を開発すべく、上記の品質展開表を基にユーザーの要求品質がどんな代用特性と相関があるかを再検討し、新たな代用特性を明らかにすることができた。そして従来の品質展開表にこれらの代用特性を加えて再展開し、図6.6に示すような新たな品質展開表を作成した。すなわち、要求品質、代用特性（製品特性）、原料、中間品特性および工程製造条件の各々についてマトリックスを作成し、各特性項目間の相関関係を明らかにした。

まず、原料特性については製品特性との関係を分析検討し（図6.6、Ⅱ）新たな評価特性（溶融粘度、不融化性）を追加し、原料規格を改訂して、原料メーカーに改善させた。次に、図6.6からさきに明らかになった代用特性（酸素含有率、結晶化度）と相関関係のある中間品特性（不融化重量増加率、糸強力、密度）（図6.6、Ⅲ-1）から4分円部分の矢印を経て抽出された製造条件（不融化および一次焼成昇温速度、最高温度、処理時間）（図6.6、Ⅳ-3）を因子とした直交実験、二元、三元配置実験を行った。

その結果、改善原料を使用し、上記で明らかにされた工程条件で製造した試作品がユーザーの評価で合格した。この改善に伴い所期の目標を達成できたので、試作段階でのNL-200とその工程条件を標準化した。

しかし、NL-200のパイロットプラントでの得率が計画に到達せず量産化（1トン/月プラント）が困難であることがわかった。そこで、得率を最も低下させている断糸不良に対する紡糸技術をネック技術として登録した。

これを解決するため、断糸発生の要因をFT図⁴⁾で展開し、各々の要因についての対策を立案実施した。その結果、紡糸技術と設備の改善により、所期の目標得率を達成した。

これらの改善をもとにNL-200のパイロットプラントでの標準類を改訂し、生産プラント移行への基礎データとした。

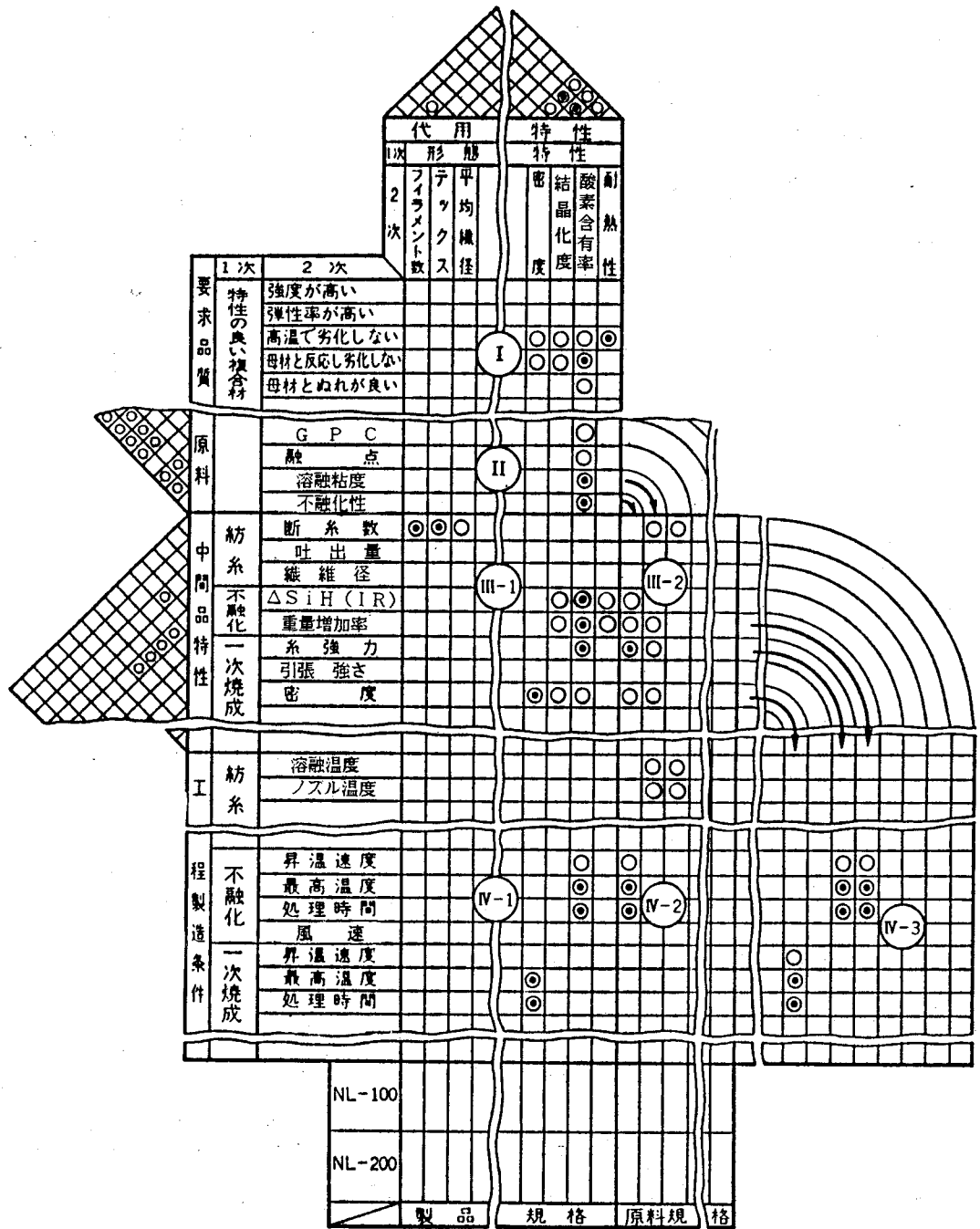


図6.6 試作段階での品質展開表

6.3.3 生産準備段階での品質展開

ユーザーから多くの品質情報・用途情報が集められ、また一方では研究所で多くの項目に関する特性測定が行われ、試作品の評価が実施されてきた。この両方の情報を基に研究所と研究開発部では、さきのQ表（品質表）の再検討を行った（図6.7-A参照）。

さらに、試作研究のデータをもとに代用特性と中間工程品の特性との関係を把握し、代用特性と単位工程ごとの管理項目とのマトリックスを作成した（図6.7-B参照）。

生産プラントの試運転は研究所と受入れ側の工場の双方からメンバーを出して試運転グループを編成し、研究所の責任の下で実施した。そこで原料から製品に至るまでの全工程にわたりすべての作業を分析し、工程の管理項目に影響を与える重要な作業および検査の点検項目を選定した。そして、工程ごとの管理項目と作業および検査の点検項目とのマトリックスを作成した（図6.7-C参照）。

上記の3つのマトリックスを結合させた図6.7をQA表と呼んでいる。

図中の◎印は試作研究および生産準備段階で5%有意以上の相関が認められたか、あるいは技術的にまったく当然であるものを示す。また○印は相関係数は有意でないが、従来の技術的知見から関係があると判断されるものを示す。この際、作業者の経験・知識も○印に盛り込んだ。

マーク付けは、試作研究段階では実験計画法によるものが主であり、生産準備段階では相関分析・管理図・工程異常および不具合発生の実事によるものである。

ここでは図6.7の見方について説明する。たとえば、QA表（図6.7-A）の要求品質において、試作品の使用評価の結果新たに注目された「母材と反応して劣化しない」は、さきの6.3.2項で述べた代用特性「酸素の含有率」に關係している（図6.7-Aのa点参照）。

次に代用特性と工程の管理項目との交点（図6.7-Bのb点）を通して不融化工程「重量増加率」が見いだせる。

次に、その管理項目（管理特性 重量増加率）と作業および検査の点検項目との交点 C_1 、 C_2 、 C_3 ……を通して、作業上の点検項目「設定温度」「炉内温度」、検査の点検項目「重量増加量」が見いだせる。

従来、一般に使われているQC工程表は管理点と点検点が混用されることが多く、当工場でもQC工程表は作成されたが、活用されて現場に浸透している状態ではなかった。

本節においては、管理者用の管理点を中心とするQC工程表と、現場作業者の点検点を中心とするQA工程表に分離して、それぞれの役割を明らかにすることにした。

すなわち、図6.7 - Bの工程の管理項目（管理点）からQC工程表（表6.2）図6.7 - Cの作業および検査の点検項目（点検点）からQA工程表を作成する（表6.3参照）。

QC工程表は結果系であり、工程が管理状態にあるかどうかを見るものである。

QC工程表を用いる対象者は管理・監督者で、具体的な職位では課長・係長・班長であるが、職位にこだわらず管理担当者すべてを指している。

管理項目についてはQA表のところで述べたように、代用特性に対する工程ごとの中間品の特性で測定可能なものを管理点とした。管理図で管理限界値を求めて管理水準としており、工程が管理状態にあるか否かを見ている。

また要因系である作業および検査の点検項目が判定基準内にあるかどうかは管理のポイントであり、作業標準の遵守がどのようになっているか管理することは、これも工程が管理状態にあるか否かを見ているもので、これを点検点としている。あくまで作業標準の遵守状況を見るものであるから、処置は遵守率を向上させるもの、たとえば教育の実施やしくみの変更である。

6.3.4 QA工程表の活用

表6.3に示すようにQA工程表は、要因系の重要なものをすべて網羅したQA表の作業および検査項目を工程フローに沿って列記し「だれが」「どんな標準で」「どのような判定基準で確認するのか」はっきり明示した表である。

表6.2 QC 工程表

登録No	作成昭和59年7月5日	作成者	小林 承認 鳥羽	改訂年月日	理由	申請	承認	備考
ニカロン QC 工程表	登録昭和59年7月12日	申請者	小林 承認 鳥羽	昭和59年10月5日	条件変更	小林	鳥羽	暫定条件から正式条件へ
	担当課	ニカロン製造課		年月日				
適用 NL-200	事業場	日本カーボン(株)横浜工場		年月日				
製造工程 番号	管理項目 工程名	管理点 管理点	管理水準 資料	管理者	管理方法 サンプリング	測定方法	関連帳票類	
③	紡糸 吐出量		管理グラフ	班長	1回/日	計算	技術標準 NS横V-K3200	
⑤	不融化 重量増加率		管理図	係長	2点/ロット	計算	技術標準 NS横V-K3300	
⑨	製品特性 融解含有率		管理図	課長	3点/120本	確認	検査規格	

表6.3 QA 工程表 (1班用)

登録No	作成昭和59年6月29日	作成者	中島 承認 小林	改訂年月日	理由	申請	承認	備考			
ニカロン NL-200 QA 工程表	登録昭和59年7月5日	申請	中島 承認 小林	昭和59年7月10日	追加	松村	小林	主に検査項目を追加			
	担当課	ニカロン製造課		昭和59年10月1日	条件変更	山内	小林	暫定条件から正式条件へ			
	事業場	日本カーボン(株)横浜工場		年月日							
製造工程 番号	工程名	(1) 検査項目 (2) 作業の点検項目	測定器具	実施者	諸管理および品質保証のための標準類	判定基準	測定頻度	検査方法	記録方法	異常の 処置	不良品の 処置
▽	原料受入										
①	紡 融	(2) 熔融温度	温調計	畑野	作業標準 NS横V-M3102	00~00℃	1回/直	—	チェックシート	畑野	再熔融して使用
		(2) 熔融時間	タイマー (記録計内)	畑野		00~00時間	1回/バッチ	—	チェックシート	小沢	
③	系 吐 出	(2) ボイラー温度	温調計	菅野	NS横V-M3105	000~000℃	1回/直		チェックシート	係長	生糸屑として缶に入れ保管
		(2) 逆液圧力	圧力計	菅野	NS横V-M3103	000~000 kg/cm	1回/直		チェックシート	課長	
		(2) ギャーポン回転数	回転計	菅野	NS横V-M3106	00~00 rpm	1回/直		チェックシート		
		(1) よけ糸量	電子天秤	小沢	NS横V-M3709	00g以下	1回/直	抜取	日誌		
⑤	不 融 化	(2) 設定温度	温調計	佐藤	NS横V-M3301		1回/直		チェックシート	佐藤 小沢 係長 課長	山内
		(2) 炉内温度	記録計	佐藤	NS横V-M3301		1回/直		チェックシート		
		(1) 重量増加量	電子天秤	藤木	NS横V-M3311	00~00g	2回/バッチ	抜取	検査記録		

QA工程表は作業および検査の点検項目、たとえば温度・圧力等を作業標準どおりに確認することにより、流れている物の品質を保証するために用いられる。実施者は作業担当者で、大切なのは数値化された判定基準に従って厳密に確認することである。

ニカロンの生産は昼夜連続運転であるから、異状の処置を明確に定めておく。また、QA工程表は製品の品質の保証を目的とする活動であるから不良品の処置についても定めておく。

以上、生産準備段階で作成されたQA表・QC工程表・QA工程表は生産時の工程の維持・管理に活用されるが、品質・原料・工程の変更をした際の初期流動管理のツールとしても用いられる。

6.3.2項で述べたように、研究所でさらに高品質なグレード（NL-200）を開発し、工場に移管することとなった。工場では品質の変更であるため、初期流動管理品目に指定し、期間・目標特性・管理項目・管理水準・サンプリング方法等を設定した。初期流動管理の推進はもちろん工場で行うが、推進の上でQA表・QC工程表・QA工程表が大きな効果を発揮した。

QA表を用いて、品質の変更つまり代用特性の新たな項目の追加から作業および検査の点検項目までの展開については6.3.3項で述べた。

まず、研究所の技術標準どおりに製造して生産プラントでの管理項目の管理限界値を求めた。

次に管理項目に関係する作業および検査の点検項目について、作業方法・製造条件の変更および検査規格の変更を行った。これらは技術標準・作業標準の改訂およびチェックシートの変更で歯止めした。

作業者は自分のQA工程表を所持し、内容どおりに正しく確認し、チェックシート・日誌・グラフを通じて監督者に報告する。また工程ごとに中間検査項目を設定し、作業者が検査作業標準に基づいて検査を行い、検査規格内にあるかどうかをチェックした。このようにQA工程表は不良品を「受けとらない」「つくらない」「渡さない」ことをねらいとして用いている。

6.3.5 効 果

品質変更の初期流動管理においてポイントとなる要因系、結果系の探索にQA表が有効な役割を果たし、品質変更後の工程の維持にQC工程表・QA工程表が非常に役立った。設定した目標特性・管理項目の管理水準達成を当初計画どおり3ヶ月で完了した。

従来、新製品の開発には画期的な固有技術の創造を待望するのみで、すべての新製品に共通して用いられる開発のツールについてあまり検討されなかった。特に、研究から量産に移行する場合に問題が多く発生しており、有効なツールが必要とされていた。

ユーザーの要求品質から現場作業員の役割までを明快に結び付け、なおかつ作業員のなすべきことや方法を記載したQA工程表は、QCの新たなツールとして新製品の開発、工業生産に役立つものとする。

6.4 まとめ

工業生産設備の企画設計に当たっては、目標品質、目標コストの設定、ネック技術の抽出およびその解決という過程を経た。この場合特に重要なことは、ネック技術の抽出と解決である。筆者はネック技術をQ、C、その他量産プラントで想定される問題から抽出し、これについて重要度評価を行い、14件の重点ネック技術項目に絞り込み、これを難易度、緊急度により次の3つに分類し、解決スケジュールを立案した。

- ① プラント設計のために解決すべきネック技術…………… 5件
- ② プラント運転のために解決すべきネック技術…………… 5件
- ③ 品質、コスト、生産量の第二次目標の達成のために解決すべきネック技術…………… 4件

このようにして抽出されたネック技術の解決には、それらの要因となる各項目について目標を定めレビューし、QA表と関連づけて、必要な試験、検討を実施した。

その結果、プラント設計のために解決すべきネック技術5件をすべて解決することができた上、この経験から新たな新製品開発の場合の仕組が形成されたものと考えられる。

工業生産設備の運転に当たっては品質展開表、QA表、QC工程表、QA工程表を活用した。すなわち、

第1段階：新たな品質表の作成……要求品質、代用特性、原料、中間品特性および工程製造条件の各々についてマトリックスをつくり、各特性項目間の相関関係を明らかにした。

第2段階：QA表の作成……品質表を見直し、これに代用特性と単位工程ごとの管理項目のマトリックスと、工程ごとの作業および検査の点検項目とのマトリックスとを結合させたQA表を作成し、各項目の相関を明らかにした。

第3段階：QC工程表とQA工程表の作成……一般に用いられているQC工程表を、
管理者用の管理点を中心とするQC工程表と、現場作業者の点検点を中心とするQA工程表とに分離して、それぞれの役割を明らかにした。
このようなツール各々についてその効果を見れば、QA表が品質変更の初期流動管理においてポイントとなる要因系、結果系の探索に有効な役割を果たし、QC工程表、QA工程表が、品質変更後の工程の維持にきわめて役立った。

参考文献

- 1) 市川宏，品質管理，34，11月臨時増刊号，101（1983）。
- 2) 市川宏，小林忠司，品質管理，36（5），19（1985）。
- 3) 小幡章，樋守伍，品質管理，31，11月臨時増刊号，37（1980）。
- 4) 鈴木順二郎，牧野鉄治，石坂茂樹，“FMEA，FTA実施法”日科技連（1982）。
- 5) 早瀬登久治，田中義和，品質管理，35，11月臨時増刊号，304（1984）。

第 7 章 総 括

7.1 本研究の総括

Si-Cの骨格を有する有機重合体ポリカルボシランを前駆物質とする炭化ケイ素繊維の工業化に当たって、その製造工程（原料合成、紡糸、不融化、焼成）における基本的な製造条件を明らかにすることを目的として本研究を行った。

第1章では、本研究のテーマである炭化ケイ素繊維を社会的なニーズの面から位置づけ、本研究の目的を明らかにした。さらに本研究に関連の深い有機ケイ素化合物を前駆物質とする炭化ケイ素繊維に関する研究の現状について検討した。

第2章では、工業的に低コスト（低温、低圧、短時間、高収率）で品質の安定したポリカルボシランの合成方法を開発する目的で検討を行った。反応系として密閉系（密閉高圧法）、解放系（常圧法）、部分放出系（定圧法）の3通りの合成方法について検討した。その結果ポリジメチルシランの熱分解によって生成する低分子ポリカルボシランは、過剰な生成ガスを放出させて保持される定圧下での熱処理により転位および重合が最も良く進行することが明らかとなった。この定圧下での合成により61%の高収率と、良好な繊維特性が確認され、ポリカルボシランの工業的に最適な合成方法を見いだした。

第3章ではポリカルボシランの諸特性（比重、融点、分子量分布、熔融体粘度など）を測定し、これらの特性と炭化ケイ素繊維の製造に必要な紡糸性と不融化性ならびに繊維特性との関係を検討した。その結果、融点、ゲル浸透クロマトグラフによる分子量分布、熔融体物粘度について、紡糸性、不融化性、繊維特性との関係を見いだし、工業的な製造における原料特性規格を確立した。

さらに、ポリカルボシランの合成反応の際生成する低分子留分を赤外吸収スペクトルで構造解析し、その反応機構を考察した。その結果、ポリカルボシランの高分子化反応では、従来推定されていたSiH基よりむしろSiH₂基が優先的に関与している可能性のあることを見いだした。

第4章では、ポリカルボシラン繊維の不融化前後の重量変化、赤外吸収スペクトル、ゲル浸透クロマトグラフなどを測定し、不融化による各特性の変化およびその反応機構を検討した。その結果、不融化はSiH基の酸化、脱水縮合によるSi-O-Si橋かけの生成反応であるが、SiCH₃の酸化などによりSiOH基も多量に生成していることが明らかとなった。また不融化の程度を示す指標として酸化重量増加率(ΔW/W)および赤外吸収スペクトルの吸光度比が最も適していることを見いだした。さらにΔW/Wと繊維特性との関係を検討し、不融化において導入された酸素が繊維の特性および構造に大きな影響を与えることを明らかにし、良好な特性の繊維を得るためのΔW/Wの値を見いだした。

第5章では、炭化ケイ素繊維の製造工程である一次焼成および二次焼成工程における焼成温度による繊維特性の変化を検討し、最適温度条件を見いだした。さらに、焼成温度による繊維の電気特性(電気比抵抗、比誘電率)の変化を検討し、優れた誘電特性を明らかにし、炭化ケイ素繊維の電波透過体、電波吸収体への用途を開いた。

また炭化ケイ素繊維の各種機械特性、物理特性を測定し、炭化ケイ素繊維が高強度、高弾性率、低熱膨張率を有し複合材強化用繊維として優れていることを明らかにした。さらに高温長時間の暴露試験における繊維特性と構造の変化を検討し、空气中1000℃で長時間の耐熱性をもつことを確認した。

第6章では、炭化ケイ素繊維の工業化に際し、工業化プラントの企画設計に当たっては、RD手法、実験計画法、FMEAなど各種QC手法を活用してネック技術を解決し、適切な設備設計を行い、所期の目標を達成した。また工業生産への移行に当たっては、品質展開表、QA表、QC工程表、QA工程表などを活用し生産準備段階における初期流動期間の短縮をはかり、本生産への移行をスムーズに行った。

7.2 研究成果の波及効果

筆者の研究に基づいて、炭化ケイ素繊維は1984年より、商業生産を行って

表7.1 炭化ケイ素繊維の期待される用途

分類	用途		使用形態
	用途分野	個別用途	
耐熱材料	<ul style="list-style-type: none"> ○連続熱処理炉 ○高温物質搬送用 ○金属の精練、圧延、注型、溶接作業用 ○公害対策用（排煙中の脱塵、脱硫、脱硝装置） ○化学工業、原子力 ○自動車工業（排ガス処理） ○燃焼機器 	<ul style="list-style-type: none"> メッシュベルト コンベアベルト 耐熱カーテン、溶湯フィルター、断熱材保持用 パッキン、フィルター バッグフィルター フィルター 触媒保持体 バーナーノズル、芯 	<ul style="list-style-type: none"> 織布 織布 織布、ロープ、網 フェルト、織布 フェルト、織布 フェルト、織布 フェルト、織布
FRM	<ul style="list-style-type: none"> ○宇宙航空機関係 ○自動車工業 	<ul style="list-style-type: none"> 機体構造材 構造金具 エンジン周辺部品 ファンブレード エンジン部品 	<ul style="list-style-type: none"> ヤーン 織布 不織布
FRC	<ul style="list-style-type: none"> ○宇宙航空機関係 ○スポーツ用品 	<ul style="list-style-type: none"> 機体構造材 	<ul style="list-style-type: none"> ヤーン、織布 （炭素繊維と Hybrid）
強化材	<ul style="list-style-type: none"> ○窯業、炉材 	<ul style="list-style-type: none"> 耐火レンガ、セラミックス ガラス、炭素材の補強化 	<ul style="list-style-type: none"> チョップ
その他	<ul style="list-style-type: none"> ○音響材料 ○事務機器 	<ul style="list-style-type: none"> スピーカーコーン 静電気除去ブラシ 	

る。この繊維はすぐれた耐熱性と機械的特性から、表7.1に示すように、耐熱材料をはじめ、複合材料用など多岐にわたる分野に用いられていくものと期待されている。

また炭化ケイ素繊維の試作品の配布を開始して以来、Chemical Abstractsに収録された関係する文献および特許の数（化学蒸着法による炭化ケイ素繊維ならびに炭化ケイ素ウイスキー関係、およびポリカルボシラン関係を除く）は表7.2に示すように1982年の41から増加の一途をたどり、1985年には63となり、1986年は前半分だけで52の多きに達している。特に炭化ケイ素繊維の出現によりFRM およびFRC の研究が促進され、複合材料の開発に大きな寄与をしたといえよう。用途に関連した興味ある事項を以下に述べる。

表7.2 炭化ケイ素繊維関係抄録の分類

巻 (vol.)	発行年	織 維					用 途										計		総 説	合 計	
		製 造		処 理		特 性	耐熱材料		FRP		FRM		FRC		その他		報 文	特 許			
		報 文	特 許	報 文	特 許	報 文	特 許	報 文	特 許	報 文	特 許	報 文	特 許	報 文	特 許						
104	1986	2	3			2						14	14	13	3			31	20	1	52
103	1985		5			3						6	2	9	2	1	1	19	9	4	32
102	1985	2	1	1	2	3				1	7	5	2	6				15	15	1	31
101	1984				4	1		1	1	10	3		4					11	12	3	26
100	1984	2				2		3			2	6		6		1		6	14	3	23
99	1983		2		1			1	1	6	4	1	4					7	15	4	26
98	1983		1			1					5	5	3					9	7	3	19
97	1982		2						3	12		2	2					14	7		21
96	1982								2	10	1		5					12	6	2	20
9巻	4.5年	6	14	1	7	12		5	2	6	72	40	30	32	1	2		124	105	21	250

- ① 耐熱材料関係………スペースシャトルの表面の耐熱タイルの間の緩衝材 (gap filler)としてニカロンの織布を加工したものが一部に用いられて、成功を収めた。
- ② 樹脂系複合材料関係………炭素繊維を用いたものに比べて、耐摩耗性、耐衝撃性などにすぐれているため、スポーツ用品をはじめ宇宙航空機の各種構造材料など多岐にわたる分野で、またその特徴的な電気的特性から電波透過材料および電波吸収材料に用いられるものと期待されている。
- ③ 金属系複合材料関係………アルミニウムを炭化ケイ素繊維で強化したものは、強度がすぐれているため、構造材料として考えた場合、40%重量低減が可能になる上、耐熱性が向上し、400℃までほとんど強度低下がないという特徴をもっている。したがって航空機の構造材料として将来大きく発展するものと期待されている。特にFRMの中間素材として、炭化ケイ素繊維にアルミニウムを含浸し複合化したプリフォームワイヤの開発¹⁾に成功した点が注目されている。

- ④ セラミックス系複合材料……セラミックスはすぐれた耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性などを持ちながら、衝撃に対し弱いため、構造材料として用いられなかったが、炭化ケイ素繊維による補強により、この問題点は解決される見通しがついたといえる。特にアメリカで行われた研究によれば耐熱性ガラスを補強した場合には破壊靱性 (K_{Ic}) が5~10倍に増大し²⁾、1000℃での曲げ強さが900MPa²⁾と高強度を示すため、耐熱構造材料として注目されている。

参考文献

- 1) 今井義一, “第2回次世代産業基盤技術シンポジウム、(金属・複合材料技術) 予稿集”, 次世代金属・複合材料研究開発協会, (1984) P.121.
- 2) J. J. Brennan, K. M. Prewo, J. Mater., Sci., 17, 2371 (1982).

謝 辞

本論文をまとめるに当たりご懇篤な御指導を賜りました大阪大学工学部教授塩川二郎先生ならびに同教授 野村正勝先生に深く感謝申し上げます。

また種々の御指導、御討論を賜りました東北大学金属材料研究所助教授岡村清人先生ならびに特殊無機材料研究所 長谷川良雄博士に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、終始御指導御鞭撻いただき、研究論文の公表を御許可下さいました日本カーボン株式会社社長 石川敏功博士、常務取締役 寺西春夫博士に厚く御礼申し上げます。

本研究に御援助、御指導いただきました日本カーボン株式会社研究所 山添宏所長、上村一郎副所長、開発本部 佐々木英規顧問、実験に御協力いただきました同社研究所 町野史和、梅沢正信、牛越憲治、永田陽一、光野司朗、松村俊也の諸氏および横浜工場 小林忠司、研究開発部 早瀬登久治の諸氏に深く感謝致します。