

液相-気相熱分解縮合法を用いた無機前駆体ポリマーの合成法

および繊維化に関する試験研究事業

安藤 亮* 飯村 修志* 浅野 俊之* 長谷川 良雄**

1. はじめに

炭化ケイ素は、高耐熱性、耐摩耗性、耐プラズマ性、耐放射線性などの多くの優れた特性を持ち、半導体製造装置や LED 製造装置の部品などに使用されている。さらにこれを繊維化した炭化ケイ素繊維は無機系複合材料の強化繊維としての用途が期待されている。

炭化ケイ素繊維の生産については、その大部分を日本が占めており、日本が世界に誇る技術の一つとなっている。しかしながら現状では炭化ケイ素繊維の製造は大手企業に限られ、価格が数十万円/kg 程度と非常に高価であるため、使用目的に見合った特性を持つ炭化ケイ素繊維の入手は困難である。

現在茨城県では成長 4 分野(次世代自動車、環境・新エネルギー、医療、食品)について積極的に技術開発を進めているが、次世代自動車、半導体、航空宇宙などの分野で要求される。小型・軽量、耐熱・耐摩耗性、高熱伝導性などの各特性を満足する炭化ケイ素材料の開発に着手できないか検討を進めていた。

炭化ケイ素繊維の製造に関して、従来法である液相熱分解縮合法を用いた製造方法では、大型設備と長時間を要していたが、株式会社アート科学が保有する技術である「液相-気相熱分解縮合法」を用いることで、短時間で高収率に炭化ケイ素繊維を作製できることがわかった。これより市販品と比較して安価に炭化ケイ素繊維を作製することができれば、県の成長 4 分野を含む多くの分野に波及することが期待される。

しかし、炭化ケイ素の製造に関しては、製造工程である前駆体ポリマーの合成過程で、合成条件が生成物に与える影響など完全に解明されていない課題が多く存在する。そのため炭化ケイ素繊維の産業普及を図るために、これらのメカニズムを解明し科学的な知見を得る必要があると考えた。

2. 目的

炭化ケイ素繊維は多くの優れた特性を持ちながら、価格などの問題から広く産業に普及していないという現状がある。本研究では、こうした状況に対して、安価で紡糸性の良好な前駆体ポリマーの合成条件および使用目的に見合った特性を満足する炭化ケイ素繊維の製造条件を取得するため、合成中に起こる反応や合成条件が生成物に与える影響の解明を試みた。

3. 研究内容

3.1 実験方法

本研究では、炭化ケイ素繊維を作製するにあたり、各プロセスについて検討を行った。表 1 に各プロセスで行った内容と検討項目を示す。

表 1 プロセスと検討

プロセス	内容	検討項目
前駆体ポリマー合成	液相-気相熱分解縮合法を用いて、ポリカルボシラン(以下 PCS)を合成	・合成中に起こる反応 ・気相の加熱条件が生成物に与える影響
紡糸	PCS を加熱溶解させたものを細孔から押し出し、繊維形状とする	・条件を変えて合成した PCS の紡糸性
不融化	焼成時の繊維間の融着を防ぐため、大気中で熱処理を行う	・条件を変えて合成した PCS に対する不融化の効果
焼成	不融化した繊維に対して、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことで無機化を進行させる	・条件を変えて合成した PCS と炭化ケイ素の焼き上がりとの関連性

4. 研究結果と考察

4.1 前駆体ポリマー合成

前駆体ポリマーである PCS は、図 1 に示すような合成装置を用いて、液相-気相熱分解縮合法により、原料であるポリジメチルシラン(以下 PDMS)から合成される。合成装置は、液相部、気相部、冷却器から構成されており、液相部は原料の入ったフラスコとマントルヒーター、気相部は石英反応管とセラミックヒーターからそれぞれ構成されている。

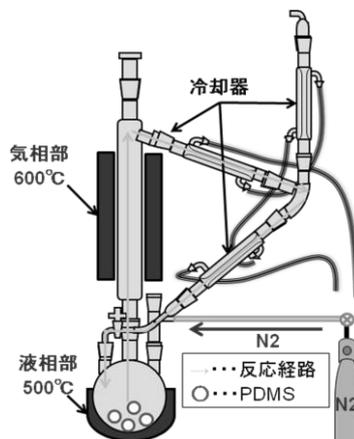


図 1 合成装置模式図

通常の合成について開始から終了までの概要を述べると、まず原料の入ったフラスコをマントルヒーターで加熱すると、原料である PDMS が熱分解されて、一部がガス化し気相部へと向かう。気相部で再び活性化されたガス状成分は、冷却器を通ることで液体となり再び液相部であるフラスコ内に流入する。つまり PDMS の熱分解生成物が装置内で還流されることで合成が進行し、フラスコ内部温度が 475°C に到達した時点より、その温度で 5 時間保持を行って合成終了となる。図 2 に合成中の各部ヒーターの設定温度と液相部の温度に関する模式図を示す。図 2 中の気相部設定温度および液相部設定温度は、合成中の各部ヒーターの設定温度を、フラスコ内部温度は合成中のフラスコ内部温度を計測した結果を示す。

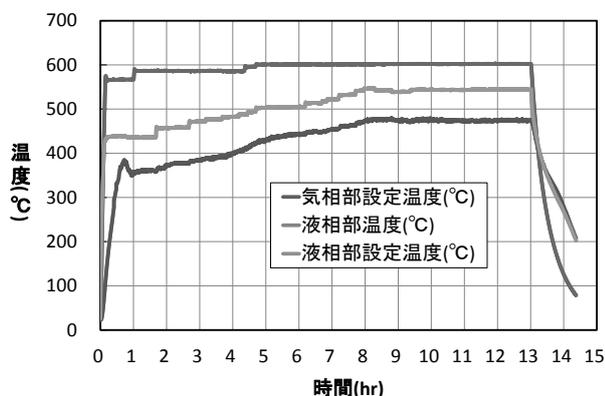


図 2 合成中の各部の温度模式図

○合成中の各段階での生成物の構造解析

PCS の合成中に起こる反応については、様々な文献で報告されているが、詳細についてはわかっていない。こうした状況に対して本研究では、炭化ケイ素繊維の特性に影響を与える因子であるポリカルボシランの構造を、合成条件により制御することを目的として、合成中に起こる反応についての解析を試みた。具体的には、フラスコ内部温度変化を基に合成を大きく 3 段階に分けて、各段階での生成物に対して分析を行った。分類した各段階は、それぞれ初期段階、中間段階、保持段階とした。またそれぞれの段階で得られた生成物を試料①、②、③とした。表 2 に各段階の生成物とフラスコ内部の温度変化について示す。また図 3, 4 に FT-IR とラマン分光装置による分析結果を示す。

表 2 合成中の各段階について

生成物	反応段階	フラスコ内部の温度変化
試料①	初期	ヒーターの加熱により温度が上昇して安定化するまで
試料②	中間	温度安定化後、ヒーターをさらに加熱することで、温度が再び上昇し、475°C に到達するまで
試料③	保持	温度を 475°C で 5 時間保持して終了するまで

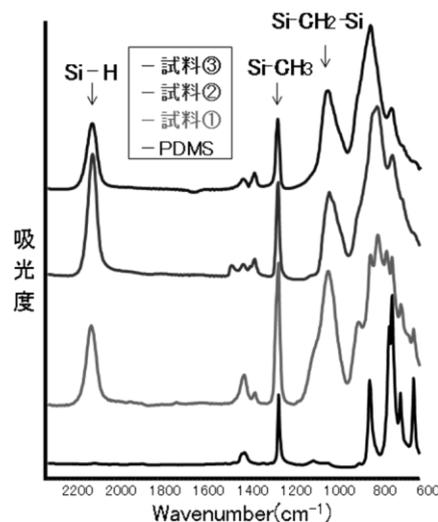


図 3 FT-IR 分析結果

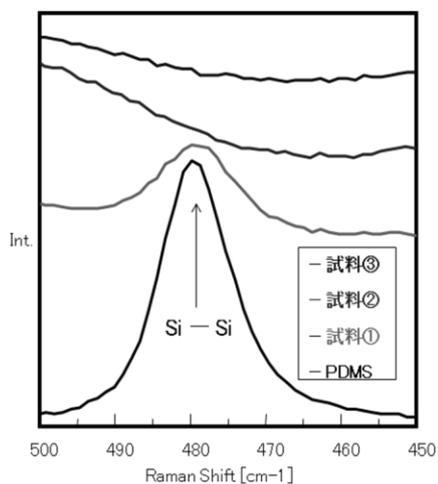


図 4 ラマン分光測定結果

図 3 より、試料①、②、③は、原料である PDMS と比較して、PCS の構造に由来する Si-H や Si-CH₂-Si のピークが確認された。このため生成物はいずれも PCS 構造を有しているものと推測される。また初期段階における生成物である試料①は、低波数側のピーク形状から、PCS と PDMS の両方の構造を有すると考えられる。

また図 4 より、初期段階における生成物である試料①では、PDMS の基本構造である Si-Si の結合が確認されたが、試料①と比較して反応が進行している段階での生成物である試料②、③ではほとんど確認されなかった。このことから、フラスコ内部温度が 475°C に到達した時点で、Si-Si 結合の多くは失われ、生成物の構造は、PCS へと転換されているものと考えられる。

ここで表 1 に PCS の基本構造である Si-C 結合が形成されるメカニズムとして、これまでに報告されている反応と、その反応によって新たに生成する結合および消滅する結合について示した。

表 3 合成中に起こると考えられる反応

反応名		生成する結合	消滅する結合
ラジカル反応	転移	Si-H	-
	結合	Si-CH ₂ -Si	-
脱水素縮合反応		Si-CH ₂ -Si	Si-H

表 3 より, Si-C 結合は, ラジカル結合反応および脱水素縮合反応が起こることにより形成されるものと推測される。さらに Si-C 結合を生成する時に増減する結合に注目して, IR 測定結果より, 各反応段階における Si-H のピーク強度を, Si-CH₂-Si のピーク強度で除し, Si-H/Si-CH₂-Si として図 5 に示した。

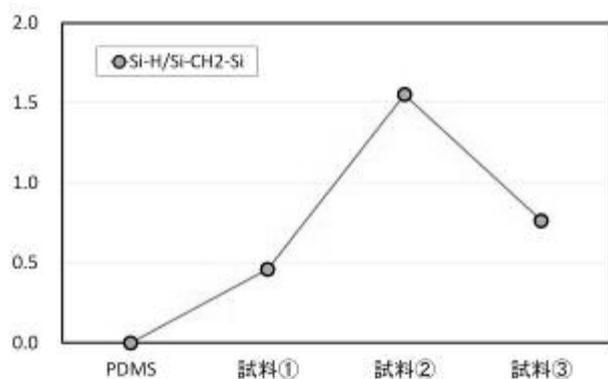


図 5 IR 測定結果による Si-H/Si-CH₂-Si の強度比

図 5 より, PDMS は分子内に Si-H と Si-CH₂-Si 結合を持たないため, Si-H/Si-CH₂-Si は 0 となっている。試料①は, Si-H に対する Si-CH₂-Si の強度が大きいことから, 初期段階では, Si-CH₂-Si が生成すると同時に Si-H が消滅する脱水素縮合反応が支配的に進行しているものと推測される。また試料②は, Si-CH₂-Si に対する Si-H の強度が大きいことから, 中間段階ではラジカル転移と結合反応が支配的に進行しているものと推測される。さらに試料③は, Si-H に対する Si-CH₂-Si の強度が大きいことから, 保持段階では脱水素縮合反応が支配的に進行しているものと推測される。

なお脱水素縮合反応に関しては, 一般的に 500°C 付近で進行しやすいと言われている。このことから, 初期段階における脱水素縮合反応は, 約 600°C で加熱されている気相部の石英反応管内で起こっているものと推測される。保持段階においては, 合成装置内で 500°C 近い温度となっている場所は, 初期段階と同様に石英反応管が挙げられるが, 液相部のフラスコ内部温度も 475°C に到達している。また保持段階における生成物は, 初期段階に比べて高分子量化が進行していると考えられ, ガス化して気相部へ向かうものは非常に少ない。これらのことから保持段階における脱水素縮合反応は, 液相部で起こっている可能性が高いと考えられる。

以上の解析結果より, 気相部加熱が合成中に起こる反応に与える影響は, 反応段階により異なる可能性が

示唆された。

○気相部の加熱方法に関する検討

上記解析結果より, 合成中の気相部の加熱条件を変えて合成を行い, 得られた生成物に対して分析を行った。表 4 に得られた生成物と気相部の加熱条件について示す。

表 4 気相部の加熱条件

生成物	気相部の加熱条件
試料 A	初期段階で加熱停止
試料 B	保持段階で加熱停止
試料 C	全段階で加熱を継続

また得られた生成物に対して, FT-IR を用いて分析を行った結果を図 5 に示す。

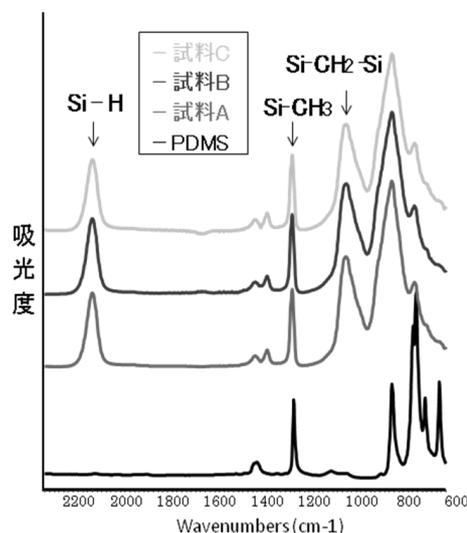


図 5 FT-IR 分析結果

図 5 より, 得られた生成物からは, いずれも PCS 構造に由来する Si-H や Si-CH₂-Si のピークが確認されたが, それぞれの構造に大きな違いは見られなかった。

さらに表 5 に, 得られた生成物に対して GPC 測定装置による測定を行い, 標準ポリスチレンを基に算出した各種分子量を示す。

表 5 分子量分布測定結果

生成物	数平均分子量	重量平均分子量	分散度
試料 A	1, 053	5, 838	5.54
試料 B	1, 092	7, 403	6.78
試料 C	1, 110	7, 554	6.81

表 5 より, 初期段階において気相部加熱を停止して得られた試料 A は, その他の試料と比較して, 重量平均分子量と分散度が小さかった。また保持段階において気相部加熱を停止して得られた試料 B と, 全ての反応段階で気相部加熱を継続して得られた試料 C については, 分子量分布測定において大きな違いは見られなか

った。

上記の分子量分布測定結果より、試料 A については、その他の試料に比べて、高分子量化した分子が少ないと考えられる。このことから、初期段階における気相部加熱は、生成物の高分子量化に寄与するものと考えられる。また試料 B と試料 C は、分子量分布において違いが見られなかったことから、保持段階での気相部加熱は、生成物の高分子量化への寄与はほとんどないと考えられる。

4.2 紡糸

PCS は、図 6 に示すような装置を用いて紡糸を行うことで繊維形状となる。紡糸手順の概要については、まず PCS をガラス製ノズル内に入れ、ノズルをヒーターで加熱し、PCS を溶融させる。次に溶融した PCS を、N₂ と水圧を用いてノズル先端の細孔から押し出し、ノズルの真下に設置されているロールで巻き取ることで、PCS の連続繊維を得る。

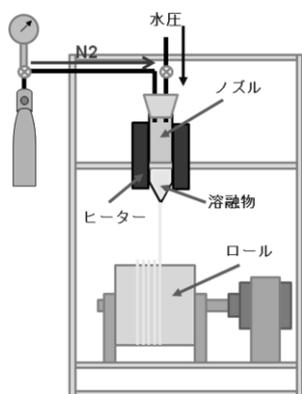


図 6 紡糸装置模式図

本研究では、気相部の加熱条件を変えて合成を行い得られた PCS の紡糸性について検討した。表 6 に気相部の加熱条件を変えて合成を行い、得られた PCS の紡糸条件について示す。

表 6 紡糸条件について

生成物	紡糸可否	紡糸温度(°C)
試料 A	可	300~330
試料 B	可	
試料 C	可	

表 6 中の紡糸可否については、溶融物を 10 分以上連続でロールに巻き取れるかどうかで判断し、その時のノズル内部の溶融物の温度を紡糸温度とした。

表 6 より、本研究で用いた PCS の紡糸性は、同程度であることがわかった。

4.3 不融化和焼成

本研究では、気相部の加熱条件を変えて合成を行い得られた PCS について、電気炉での大気中熱酸化による不融化を行った。不融化の条件については、表 7 に

示す。

表 7 不融化条件

最高到達温度(°C)	昇温速度(°C/hr)	保持時間(hr)	雰囲気
190	10	1	大気

不融化した PCS 繊維に対して、後述の通り焼成を行った結果、いずれも繊維間の融着は見られなかったことから、合成時の気相部の加熱条件は、後工程である不融化に影響を及ぼさないものと考えられる。

さらに不融化処理を行った PCS に対して、管状炉を用いて焼成を行った。表 8 に焼成条件を示す。

表 8 焼成条件

最高到達温度(°C)	昇温速度(°C/hr)	保持時間(hr)※	雰囲気
1200	200	1	Ar

図 7 に、焼成により得られた炭化ケイ素繊維の外観を示す。



図 7 炭化ケイ素繊維外観

本研究で得られた炭化ケイ素繊維については、焼成後の外観に大きな違いは見られなかった。

5. まとめ

本研究結果より、以下の知見を得た。

- ・ 液相-気相熱分解縮合法による PCS の合成過程では、ラジカル反応と脱水素縮合反応が起こる可能性が示された。特に脱水素縮合反応については、初期段階では気相部、保持段階では液相部で進行する可能性が示された。
- ・ 液相-気相熱分解縮合法における気相部加熱の有効性については、初期段階では生成物の高分子量化に寄与するが、保持段階ではほとんど寄与しない可能性が示された。

6. 謝辞

本研究は、特別電源所在県科学技術振興事業の支援を受けて株式会社アート科学と実施した成果である。ここに記して感謝の意を表す。