Si-Ti-C-O 繊維合成における不融化処理の効果

石川敏弘・山村武民・岡村清人*

宇部興産(株)研究開発本部無機材料研究所, 755 山口県宇部市大字小串 1978の5

*大阪府立大学工学部金属工学科, 591 大阪府堺市百舌鳥梅町 4 の804

Effect of Curing in Air on the Synthesis of Si-Ti-C-O Fiber

Toshihiro ISHIKAWA, Takemi YAMAMURA and Kiyohito OKAMURA*

Inorganic Materials Research Laboratory, Corporate Research & Development, Ube Industries, Ltd., 1978-5, Ooaza, Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi 755

*Development of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Mozu-unemachi, Sakai-shi, Osaka 591

[Received August 12, 1991; Accepted October 17, 1991]

The curing process for the synthesis of Si-Ti-C-O fiber was investigated in air. In curing by heat-treatment in air of polytitanocarbosilane as precursor of Si-Ti-C-O fiber, Si-H bonds, which were included in main structures of polytitanocarbosilane, were reacted with oxygen atoms to form Si-O-Si bonds between main chains of the polymer. DTA curve of polytitanocarbosilane in air showed the exothermic peak at the most suitable temperature for the curing of this polymer. The exothermic peak shifted to the higher temperature as the molecular weight of polytitanocarbosilane increased from 1560 to 1970. The increase in gel fraction and the weight residue at 1300°C in N₂ of the cured fiber was observed with a rise in curing temperature. The tensile strength of Si-Ti-C-O fiber correlated closely to these gel fraction and the weight residue. The maximum strength value of Si-Ti-C-O fiber was exhibited when the cured fiber had gel fraction of more than 70 wt% and the weight residue of more than 85 wt%. Young's modulus of Si-Ti-C-O fiber, which was obtained from the cured fiber with gel fraction of 60 to 75 wt%, led to be maximum. Its young's modulus, however, gradually became small in the case of the gel fraction of more than 75 wt%, because of the increase in oxygen content in the fiber.

Key-words : Si-Ti-C-O fiber, Polytitanocarbosilane, Curing, Gel fraction, Molecular weight, Weight residue, Tensile strength, Modulus

1. 緒 言

高強度, 高耐熱性を持つ無機長繊維, Si-Ti-C-O 繊維は, ポリチタノカルボシランと呼ばれる有機金属重合体を溶融紡糸し, 空气中200°C以下で熱酸化による不融化処理したのち, 不活性ガス中1000°Cから1500°Cの温度で, 連続的に焼成して合成される^{1), 2)}. 下記に示す基本構造単位からなるポリチタノカルボシランは, ポリジメチルシランに少量のポリボロジフェニルシロキサンと適量の有機チタン化合物を添加し, 加熱重縮合して得られる^{2)~4)}.

〈Main unit structure〉

Si-Ti-C-O 繊維を合成するときの不融化処理は, その後の焼成工程での無機化の際に繊維の形状が損なわれないように, 紡糸繊維を不融の状態にするために行われる。

有機金属重合体を前駆物質として, 溶融紡糸法に基づき合成される無機繊維の力学的特性は, 無機化のために行う焼成温度の影響を受けることはもちろんであるが²⁾, 焼成工程の前に行う不融化処理にも大きく左右されることが分かっている⁵⁾.

ポリチタノカルボシランの紡糸繊維の, 空气中, 200°C以下での不融化処理では, 前述のポリチタノカルボシランの基本構造単位中に存在する Si-H 結合が大幅に減少し, それとともに Si-O 結合が増大することが, 赤外吸収スペクトルにより観察されている¹⁾. このことから, ポリチタノカルボシラン紡糸繊維は, 空气中酸化により, Si-O-Si 結合からなる橋かけ構造を形成し, 高分子量化すると考えられている²⁾. この不融化により導入された酸素の多くは, 無機化後も繊維中に残存し, Si-Ti-C-O 繊維の各種

性能に影響を及ぼすことが分かっている²⁾。

本報では、分子量の異なるポリチタノカルボシランを用いて、空気中での熱処理による発熱現象ならびにポリマー構造の変化を調べ、これらの結果とポリチタノカルボシランの分子量との対比から、不融化的機構をより明らかにした。次に、空気中、各温度で熱処理して得た不融化的繊維のゲル分率及び不活性ガス下での熱分解残存率と、これらの不融化的繊維から合成される Si-Ti-C-O 繊維の特性との関係についても詳細に検討を行い、この無機繊維が優れた力学的特性を示す不融化的条件について考察した。これらの結果について以下に報告する。

2. 実験

2.1 試料

2.1.1 ポリチタノカルボシランの合成

ポリジメチルシラン⁶⁾ (50 kg) とポリボロジフェニルシロキサン⁷⁾ (1.5 kg) を混合し、340°Cで12時間、窒素中で加熱反応させたのち、320°C、2時間窒素流通下で濃縮することにより、重量平均分子量 ($\bar{M}_w$) 1500のポリカルボシランを合成した。このポリカルボシラン (45 kg) にテトラ-2 エチルヘキシル-チタネート (7.5 kg) を添加して300°Cで60, 100, 150, 200, 400及び500分間、窒素中で加熱反応することにより、分子量の異なる6種類のポリチタノカルボシラン (PTC) 合成した。表1に、これらポリマーの、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を示す。反応時間とともに、得られるポリマーの重量平均分子量が増大していることが分かる。

2.1.2 Si-Ti-C-O 繊維の合成

PTC をマルチホールノズルにより約270°Cで熔融紡糸し、ノズル下のドラムに連続的に巻き取った。PTC 紡糸繊維は、空気中、100°Cから190°Cの温度で熱酸化不融化的処理を行った。その後、不活性ガス中、1300°Cでそれぞれ連続的に焼成して、Si-Ti-C-O 繊維を得た。

2.2 測定

PTC の分子量分布測定は、東ソー製 HLC-801により、G-4000HXL, G-3000HXL, G-2000HXL (2本) のカラムを用いて、40°Cのテトラヒドロフランを溶出液とし、1

ml/min の流速で行った。

PTC を空気中で加熱処理したときの重量変化ならびにそれに伴った試料の温度変化 (発熱温度) は、理学電機製の示差熱天秤 (TG-DTA8078G2) を用いて10°C/min の昇温速度で測定した。また、不活性ガス中での熱分解による、不融化的された PTC 繊維の重量変化は、上記の熱天秤を用いて、Ar 中、10°C/min の昇温速度で測定した。

PTC を空気中で不融化的したときの赤外吸収スペクトルの変化は、KBr 錠剤表面に PTC の n-ヘキサン溶液を塗布し、窒素中で乾燥させたものを用いて、所定の温度で熱処理した後、日立製 IR-430赤外分光光度計により測定した。

不融化的処理した PTC 繊維のゲル分率は、試料 1 g を室温のテトラヒドロフラン中に溶解し、3時間放置後、ろ過、乾燥して得た不溶分の重量を測定して求めた。

Si-Ti-C-O 繊維の引張り強度及び引張り弾性率は、1600フィラメントを1束とする樹脂含浸ストランド試験方法 (JIS-R7601) により、東測精密製のストランド引張試験機 (Tensilon CFT-200) を使用し、gauge length 150 mm, cross-head speed 60 mm/min で測定した。

繊維中の酸素含有量は、O-LECO 装置を用いて、燃焼ガス分析法により求めた。

3. 結果と考察

3.1 空気中熱処理による PTC の変化

分子量の異なる6種類の PTC の空気中における示差熱分析の結果を図1に示す。いずれも100°Cから200°Cの間に発熱ピークが認められ、この発熱ピーク温度は、PTC の分子量増大に伴って高温側にシフトしていることが分かる。また、これらの発熱ピークは、不活性ガス中での熱処理においては、いずれも上記の温度域に認められないことから、空気中での酸化によるものと考えられる。

図2、図3及び図4は、空気中、100°Cから190°Cの各温度で熱処理した PTC の赤外吸収スペクトルから求めた Si-H 結合 (2100 cm⁻¹, 伸縮振動), Si-O-Si 結合 (1080 cm⁻¹, 伸縮振動) 及び Si-CH₂-Si 結合 (1350 cm⁻¹, C-H 変角振動) と Si-CH₃ 結合 (1400 cm⁻¹, CH₂ 対称変角振動) の変化を、それぞれ C-H 結合 (2950

Table 1. The molecular weight ($\bar{M}_w$) of PTC.

Reaction time (min)	$\bar{M}_w$
60	1560
100	1590
150	1670
200	1710
400	1850
500	1970

Fig. 1. The exothermic peak by curing in DTA of PTC in air. $\bar{M}_w$ of PTC :

—; 1560, - - -; 1590, — — —; 1670, — — —; 1710, - - -; 1850,; 1970

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 2. The changes in IR absorption at 2100 cm^{-1} (Si-H bond) based on the absorption at 2950 cm^{-1} .

$\bar{M}_w$ of PTC: ●; 1560, ○; 1590, △; 1670, ▲; 1710, □; 1850, ■; 1970

Fig. 3. The changes in IR absorption at 1080 cm^{-1} (Si-O-Si bond) based on the absorption at 2950 cm^{-1} .

$\bar{M}_w$ of PTC: ●; 1560, ○; 1590, △; 1670, ▲; 1710, □; 1850, ■; 1970

Fig. 4. The changes in IR absorptions at 1350 cm^{-1} (Si-CH₂-Si bond) and 1400 cm^{-1} (Si-CH₃ bond) based on the absorption at 2950 cm^{-1} .

$\bar{M}_w$ of PTC: ●; 1560, ○; 1590, △; 1670, ▲; 1710, □; 1850, ■; 1970

cm^{-1} , 伸縮振動) に対する吸光度比で示したものである。いずれのポリマーの場合も、加熱温度の上昇により、Si-H 結合の減少及びそれに伴った Si-O-Si 結合の増大が認められる。一方、Si-CH₂-Si 結合及び Si-CH₃ 結合は、いずれの場合も同様に、加熱温度の上昇に伴ってわずかに減少するが、大きな変化は認められない。更に、これらの赤外吸収スペクトルでは、3100 cm^{-1} 付近に、Si-OH に対応した吸収ピークが現れることも確認されており、上述の空气中、加熱処理における変化は、主に下式に従って進行するものと推定される。

Si-C-O の繊維の前駆物質であるポリカルボシランの不融化においても、Si-H 結合と酸素の反応による Si-O-Si 結合の生成、及び Si-H 結合と空気中の水分の反応により生成した Si-OH 結合間の脱水縮合による Si-O-Si 結合の生成が主な反応であると報告されており⁸⁾、上記の PTC の空气中、加熱処理による不融化も、ポリカルボシランの不融化とはほぼ同様の機構で進行していると考えられる。しかし、これまでの研究により、ポリカルボシランと PTC では、不融化に必要な温度が異なることが分かっており、ポリカルボシランの方が数十度低いことが報告されている²⁾ことから、上述の反応は、以下に詳しく述べるように、前駆物質の橋かけ状態の違いにより影響されると考えられる。

図 2 及び図 3 に示した Si-H 結合及び Si-O-Si 結合の変化は、いずれの場合も、図 1 に示した示差熱分析の結果における発熱開始温度付近から急激に起こっており、分子量の大きい PTC ほど、上述の急激な構造上の変化がより高温で起こっていることが分かる。

図 5 には、各 PTC を、空气中、一定昇温速度で熱処理した際の重量変化を示す。いずれも 100°C 付近から重量増加が認められ、それぞれのポリマーの発熱開始温度付近から急激な重量増加が起こっている。これは前述のように酸素の取り込みによるものと考えられ、分子量の大きいポリマーほど、より高温で酸素が取り込まれ、同一条件下では分子量の小さいポリマーに比べて、酸素の取り込み量が少なくなることが分かる。PTC は、前駆物質であるポリカルボシランとテトラアルキルチタネートの間の橋かけ反応により高分子量化しており、高分子量の PTC では低分子量のものに比べて、上述の酸素の取り込み、すなわち酸化

Fig. 5. Weight gain of PTC by curing in air.
 $\bar{M}_w$ of PTC :
 — ; 1560, - - - ; 1590, - · - · - ; 1670,
 - · - · - ; 1710, - - - ; 1850, - · - · - ; 1970

Fig. 6. The changes in gel fraction of PTC by curing in air.
 $\bar{M}_w$ of PTC :
 ● ; 1560, ○ ; 1590, △ ; 1670, ▲ ; 1710, □ ; 1850, ■ ; 1970

反応に対して立体的な障害が大きくなっているものと考えられる。

それぞれの PTC を、空气中、100°C から 190°C の各温度で熱処理した際の、ゲル分率の変化を図 6 に示す。いずれも、100°C 付近からゲルの生成が認められ、発熱が始まる温度域から、急激にゲル化が進行していることが分かる。この変化は、図 2、図 3 に示したポリマーの構造変化ならびに図 5 に示した重量変化の結果と良く対応している。以上の結果より、PTC の空气中での熱処理では、ポリマー中の Si-H 結合が空气中的酸素と反応して、ポリマー主鎖間に Si-O-Si 結合からなる橋かけ構造が形成され、不融のポリマーが生成することが分かった。また、この橋かけ反応はポリマーの分子量が大きいほどより高温で起こり、同一条件下では分子量の大きいポリマーの方が、橋かけの度合いが小さいことが明らかとなった。

3.2 不融化条件と繊維性能との関係

PTC の溶融紡糸により得られたポリマー繊維を、空气中、各温度で不融化処理し、不活性ガス中、1300°C で連

Fig. 7. The relationship between the curing temperature of PTC fiber and tensile strength of Si-Ti-C-O fiber obtained by heat-treating the cured PTC fiber at 1300°C in N_2 .
 $\bar{M}_w$ of PTC : △ ; 1670, ▲ ; 1710, □ ; 1850

続的に焼成して得た Si-Ti-C-O 繊維の引張り強度及び引張り弾性率と、上記不融化の処理温度との関係をそれぞれ図 7 及び図 8 に示す。いずれのポリマー繊維にも、Si-Ti-C-O 繊維が強度を発現するために必要とする不融化処理温度が存在することが分かる。この不融化処理温度は、図 6 に示したゲル分率と密接な関係を持っており、いずれのポリマー繊維を用いた場合でも、得られる Si-Ti-C-O 繊維の引張り強度は、不融化繊維のゲル分率が 50 wt% 以上になる不融化処理温度で、大幅に増大し、70 wt% で最大となることが分かる。また、ゲル分率が 70 wt% 以上となる、より高温での不融化処理では、得られる Si-Ti-C-O 繊維の引張り強度は、ほとんど変化がなく一定である。一方、引張り弾性率は、いずれもゲル分率が 40 wt% 以上になる不融化温度で増大し、60~75 wt% になる温度で最大値を示し、更にそれ以上の温度では徐々に低下している。このように、引張り強度と引張り弾性率では、それぞれ最大値を得る不融化条件がやや異なっている。

ポリカルボシランを前駆物質とする Si-C-O 繊維の場合も、優れた引張り強度と引張り弾性率を発現させるための不融化条件に、それぞれある一定の範囲が存在することが報告されている⁹⁾。これによると、Si-C-O 繊維の引張り弾性率は、最高の引張り強度を示す不融化温度よりも低い温度で不融化された場合に最高値を示しており、Si-Ti-C-O 繊維の場合もほぼ同様の傾向にあることが分かる。一方、Si-C-O 繊維の引張り強度は、ある一定の温度で不融化されたときに最高値を示し、それ以上の温度で不融化された場合には、再び低下する傾向にあるが⁹⁾、Si-Ti-C-O 繊維の引張り強度は、前述のように不融化系のゲル分率が 70 wt% 以上となる、より高温での不融化処理においても、ほとんど変化がなく一定値を示していることから、両繊維の性能に対する不融化の影響は異なっているものと思われる。

空气中、各温度で熱処理された不融化繊維のゲル分率と 1300°C における熱分解残存率との関係を図 9 に示す。いずれのポリマー繊維を用いた場合も、熱分解残存率は、ゲ

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 8. The relationship between the curing temperature of PTC fiber and Young's modulus of Si-Ti-C-O fiber obtained by heat-treating the cured PTC fiber at 1300°C in N₂.

$\bar{M}_w$ of PTC: $\triangle$; 1670, $\blacktriangle$; 1710, $\square$; 1850

Fig. 9. The relationship between gel fraction of cured PTC and weight residue of the cured PTC at 1300°C in N₂.

$\bar{M}_w$ of PTC: $\triangle$; 1670, $\blacktriangle$; 1710, $\square$; 1850

Fig. 10. The relationship between curing temperature of PTC fiber and oxygen content of Si-Ti-C-O fiber obtained by heat-treating the cured PTC fiber at 1300°C in N₂.

$\bar{M}_w$ of PTC: $\triangle$; 1670, $\blacktriangle$; 1710, $\square$; 1850

ル分率50 wt%以上で大幅に増大し、70 wt%以上ではほぼ一定値になる。また、不融化処理後のゲル分率が同じ場合には、分子量の異なる PTC でもそれらの熱分解残存率は、ほぼ同じ値を示している。これらの結果と図6及び図7の結果とを比較することにより、Si-Ti-C-O 繊維の引張り強度は、不融化繊維の熱分解残存率の増加に伴って増大していることが分かる。

不融化温度と得られた Si-Ti-C-O 繊維の酸素含有量との関係を図10に示す。いずれの PTC を用いた場合も、不融化温度の上昇に伴って酸素含有量は増大する。また、この図10の結果と図5に示した酸化増量の結果との対比から、分子量が大きく空気中での熱処理による重量増加が少ない PTC を用いて得た Si-Ti-C-O の繊維ほど、同一不融化温度では酸素含有量が小さいことが分かる。更に、これらの結果と図8の結果から、Si-Ti-C-O 繊維の引張り弾性率は、酸素含有量が18 wt%程度で最大値を示し、それ以上の含有量では徐々に低下していることが分かる。このように、Si-Ti-C-O 繊維の力学的特性は、前駆物質である PTC 繊維の不融化温度に左右され、その最適不融化温度は PTC の分子量により異なることが明らかとなった。

4. 結 論

PTC の空気中での熱処理では、ポリマー中の Si-H 結合が空気中の酸素と反応して、ポリマー主鎖間に Si-O-Si 結合からなる橋かけ構造が形成され、不融のポリマーが発熱を伴いながら生成する。これらの変化は、PTC の分子量が大きい程より高温で起こり、同一条件下では分子量の大きいポリマーの方が、酸素吸収量が少なくなるこ

が明らかになった。

PTC を溶融紡糸し、得られるポリマー繊維は、空気中で熱処理して不融化することにより、ゲル分率が増加し、それとともに、不活性ガス中、1300°Cの高温での熱分解残存率が増大する。この不融化繊維の熱分解残存率は、分子量の異なる PTC でも不融化繊維のゲル分率が同じ場合にはほぼ同じ値を示し、この熱分解残存率の増加に伴って、Si-Ti-C-O 繊維の引張り強度は増大することが分かった。また、Si-Ti-C-O 繊維が優れた引張り強度を発現するには、不融化繊維が一定の熱分解残存率を示し得るゲル分率を持つことが必要であることが分かった。一方、引張り弾性率は、引張り強度の場合と同様に不融化繊維のゲル分率の増加により増大するが Si-Ti-C-O 繊維中の酸素含有量の影響を受けやすく、ある一定値以上の酸素含有量となる不融化条件下で合成されたときには、むしろ低下することが明らかとなった。

文 献

- 1) T. Yamamura, *Polymer Preprints*, **25**(1), 8-9 (1984).
- 2) T. Yamamura, T. Ishikawa and M. Shibuya, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2589-94 (1988).
- 3) S. Yajima, T. Iwai, T. Yamamura, K. Okamura and Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1349-55 (1981).
- 4) 山村武民, 化学と工業, **39**, 138-40 (1986).
- 5) S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **62**, 893-903 (1983).
- 6) C. A. Burkhard, *J. Chem. Soc.*, **71**, 963 (1949).
- 7) S. Yajima, J. Hayashi and K. Okamura, *Nature*, **266**, 521-22 (1977).
- 8) 市川 宏, 寺西春夫, 石川敏功, 日化, 696-704 (1987).
- 9) H. Ichikawa, H. Teranishi and T. Ishikawa, *J. Mater. Sci.*, **6**, 420 (1987).