研 究

セラミック繊維の前駆体としてのポリカルボシランの放射線照射効果

東北大学金属材料研究所

佐藤光彦、岡村清人

日本原子力研究所高崎研究所

河西俊一、瀬口忠男

Mitsuhiko Sato, Kiyohito Okamura, Shunichi Kawanishi and Tadao Seguchi: Radiation Effects of Polycarbosilane as Precursor of Ceramic Fibers.

The radiation effects on polycarbosilane were investigated by ESR and gas chromatography measurements, in order to clarify the radiation curing mechanism of polycarbosilane fiber as a precursor of ceramic fibers. The radio-chemical yields (G-value) of polycarbosilane were 2.5 ± 0.5 for radical formation at 77K and 1.4 ± 0.1 for hydrogen evolution at room temperature, respectively. Most of the radicals reacted with each other, and polycarbosilane molecules were crosslinked under vacuum. At room temperature some of the radicals, which didn't contribute to the crosslinking, were trapped and were fairly stable under vacuum, but were well oxidized by the exposure in air. In the presence of oxygen, the radicals reacted rapidly with oxygen to convert to oxidation products, and the G-values were much more than the radical's one. The oxidation of trapped radicals in polycarbosilane must be decreased in the radiation curing process, in order to exclude oxygen in silicon carbide fiber. (Received August 17, 1988)

1. 緒言

ポリカルボシランから得られるSiC繊維は耐熱性に優れているばかりでなく高強度、高弾性を有するため、耐熱材料の他にセラミック複合材料の強化繊維としても期待されている^{1,2)}。このSiC繊維はポリカルボシラン(PC)繊維を不融化した後、焼成して得られる。不融化は、現在、工業的には、空気中あるいは酸素ガス中で行っているが、その方法では不融化によってPC繊維中に酸素が取り込まれる。この酸素は焼成後においても繊維中に多量に残存し、得られたSiC繊維の高温における急激な強度低下の原因になっている。そこで我々は、酸素を取り込まないで不融化する方法として電子線等の放射線照射による不融化を試みている。その結果、取り込まれる酸素が少なく、従来の熱酸化法を用いて得られたSiC繊維に比べ優れた高温特性を有するSiC繊維が得られ³⁾、さらにこの方法を応用することによってSi₃N₄繊維が得られた³⁾。しかし、このSiC繊維にも少量の酸素が含まれていることが明らかになった。そこで、本研究においてPCの放射線照射効果を調べ、放射線照射による不融化機構を検討すると共に繊維中に酸素が導入される原因について検討した。

2. 実験方法

数平均分子量 2×10^3 のPCをN₂ガス雰囲気において583Kで熔融紡糸した繊維を試料とした。本研究で用いたPCは、IRスペクトル及びNMRスペクトル等による研究から図1に示すような構造を持つと推定されている⁴⁾。放射線照射は⁶⁰Coγ線(線量率: 2~2.5Gy/s)と2MeVの電子線(線量率: 4~6kGy/s)で行った。照射効果はPCに生成し捕捉されるラジカルを電子スピン共鳴(ESR)で測定

度の上昇にともなう減衰し、473Kの熱処理後に残存するラジカルは初期値の約2%であった。そのラジカルの減衰速度には、初期のラジカル濃度の違いによる影響は少なかった。次いで、真空中、室温でのPCの放射線照射による分解ガスの分析結果を図4に示す。分解ガスの総量はほぼ線量に比例している。このうちH₂ガスは約95%であり、残りはほとんどCH₄ガスであった。その他のガスは若干のC₂H₆ガス(CH₄ガスの1%以下)以外は検出されなかった。酸素ガス中(500Torr)、室温でのPCの放射線照射による分解ガスの分析結果及び酸素ガスの消費量を図5に示す。酸素ガス中で照射した場合は、放射線酸化によって酸素が消費されると共に酸化分解の生成物であるCO及びCO₂ガスが検出された。高線量においてこれらのガスの生成量及び酸素ガスの消費量が飽和傾向を示すのは、酸化によって初めに充填した酸素ガスが減少するためである。酸化分解による生成物として水(H₂O)も生成するが、定量分析は行っていない。PCの真空中及び酸素ガス中、室温での照射による各ガスの生成収率のG値を、真空中77K照射によるラジカルの生成収率のG値と共に表1に示す。消費される酸素のG値はラジカル生成のG値に比べて著しく大きくなっている。酸素ガスの消費量から分解ガス中に含まれる酸素量を除いて計算すると、この放射線酸化によって生成ラジカル1個につき約50個の酸素原子がPC分子に取り込まれることになる。従って、酸素ガスでのPCの放射線酸化反応は連鎖的に進行すると推定される。

4. 考察

電子線照射とγ線照射では線量率が著しく異なっているが、真空中照射ではPC繊維の不融化に対して電子線とγ線はほぼ同じ効果を与えることが確かめられた。また、他の種々の高分子の照射効果においても電子線とγ線では同一であると考えられていることから⁵⁾、本研究におけるPCのラジカル生成及び分解ガスの生成に対しても、電子線とγ線では基本的に同じ効果を与えるものと考えられる。本実験の結果、真空中照射では、ラジカルの生成量がH₂ガスの発生量の約2倍であることから、大部分の反応はPC分子のSi-H及びC-H結合が切れて、 $\dot{\text{C}}-(\text{CH}_3)_2\dot{\text{Si}}$ 、 $\dot{\text{C}}-(\text{CH}_3)\dot{\text{Si}}-\dot{\text{C}}$ 、 $-\dot{\text{Si}}-\text{H}_2\dot{\text{C}}$ 、 $-\dot{\text{Si}}-\text{H}\dot{\text{C}}-\dot{\text{Si}}$ 等のラジカルと共にH₂が生成されることになる。77Kではこれらのラジカルは凍結されているが、

Fig. 4 Yield of gases evolved from polycarbosilane fibers irradiated under vacuum at room temperature.

Fig. 5 Consumed oxygen and yield of evolved gases when polycarbosilane fibers irradiated in oxygen gas (500 Torr) at room temperature.

Table 1 G values of gas evolution, oxygen consumption (G(-O₂)) and radical formation (G(R·)) by irradiation.

	in vacuo	in O ₂
G(H ₂)	1.4 ± 0.1	4.0 ± 0.1
G(CH ₄)	0.07 ± 0.01	<0.01
G(CO)	-----	5.2 ± 0.1
G(CO ₂)	-----	6.4 ± 0.1
G(-O ₂)	-----	78 ± 1.0
G(R·)	2.5 ± 0.5 (at 77K)	-----

室温では大部分のラジカルは結合して架橋を形成する。PCがこの架橋によって高分子化し、ゲル化するためには、PC1分子につき2個以上のラジカルの生成が必要である。従って、室温においてもラジカルのG値が2.5であり、すべてのラジカルが架橋反応に寄与するならば、本実験で使用したPCのゲル化に必要な線量は約4MGyとなる。これは、先に報告したゲル化線量の4MGyと対応する値である³⁾。しかし、真空中、室温で電子線を5MGy照射した場合、推定されるラジカル生成量 (7.8×10^{20} spins/g) の約2%のラジカルが残存していることから、真空中、室温ではごく一部のラジカルは架橋反応に寄与せず安定化している。ところが、この真空中、室温で安定なラジカルは空気中に取り出すと酸素と極めてよく反応し酸化されることが明らかになったが、事実、この5MGy照射したPC繊維を空気中で保存した後、元素分析を行った結果でも、約1wt%の酸素が取り込まれていることが確かめられた。真空中5MGy照射の場合に室温で残存するラジカル数とこのラジカルの酸化反応によってPC繊維中に取り込まれた酸素量との相関をみると、1個のラジカルが20~40個の酸素原子を取り込んだことになり、この場合の酸化も酸素ガス中の照射による放射線酸化の場合にみられるような連鎖反応が進行していると考えられる。このように、本実験で使用したPCでは酸素ガス中での放射線酸化はポリエチレンなどの高分子に比べて4~5倍も大きい値を示す⁶⁾。さらに、真空中、室温で捕捉されたラジカルも著しい酸化反応を引き起こすことが明らかになった。PC繊維の不活性雰囲気中、放射線照射による不融化では、得られるSiC繊維の酸素含有量を著しく低減化でき耐熱性の向上が図られたが、さらに酸素量を減少させるためには、真空中放射線照射の後に残存するラジカルを消滅させることが必要である。この方法として、真空中の熱処理が有効であることが明らかになった。照射後、PCに残存するラジカルは真空中の熱処理によって減衰するが、その場合ラジカルは互いに結合し架橋を形成すると考えられる。

5. 結論

セラミック繊維の前駆体としてのPCの放射線照射効果を検討した結果、以下の結論を得た。

真空中、放射線照射によってPC中に多くのラジカルが生成すると共に主にH₂ガスが発生する。室温では、このラジカルの大部分が直ちに結合し架橋を形成することによって、PCが高分子化し不融化される。また、架橋に寄与しない一部のラジカルが室温真空中で安定に残存するが、このラジカルは空気にさらされると容易に酸化される。この酸化は連鎖的に進行し、若干の酸素がPC中に取り込まれる。この酸化を防ぐためには、放射線照射後、真空中熱処理によって室温で安定に残存するラジカルを消滅させる方法が有効である。

文献

- 1) K. M. Prewo, J. J. Brennan and G. K. Layden: Amer. Ceram. Soc. Bull., 65 (1986), 305.
- 2) P. J. Lamicq, G. A. Bernhart, M. M. Dauchier and J. G. Mace: Amer. Ceram. Soc. Bull., 65 (1986), 336.
- 3) 岡村清人、佐藤光彦、瀬口忠男、河西俊一：粉体および粉末冶金、35 (1988)、86.
- 4) 長谷川良雄、岡村清人：日本化学会誌、No. 3 (1985)、564.
- 5) 岡村誠三、近藤正春、林晃一郎、田畑米穂編：“放射線高分子化学”、地人書館 (1966).
- 6) K. Arakawa, T. Seguchi, Y. Watanabe and N. Hayakawa: J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 20 (1982), 2681.