展

望

宇宙用構造材料としての 無機高分子の重要性

成澤雅紀・岡村清人

大阪府立大学工学部

宇宙用構造材料として注目を集めるセラミックス系複合材料 (CMC: ceramic matrix composites) の分野で、無機高分子を原料に用いる前駆体法が果たす役割は大きい。強化材としての高強度繊維および過酷な環境に耐えるマトリックス、両者の最適な材料設計を行うにあたり、新たな前駆体として期待されている一群の無機高分子について、材料化に向けての近年の研究、発展を紹介する。

1. はじめに

宇宙輸送機の機体（表面保護パネル、主翼構成部品）やガスタービンエンジン（燃焼機ライナー、タービンノズル、タービンブレード、ディスク）を構成する素材には、少なくとも 1500℃ において、高い材料特性を保つことが要求される。高比強度とともに、耐酸化性、高靱性、持続的な応力に対する耐クリープ性などを併せもつことが、必要である。これらの過酷な要求に対しては、耐久性に勝るとされる無機高分子系の材料も直接的に応えることはできない。一方、セラミックス材料は、これらの要求に耐えうる可能性をもった数少ない素材のひとつであるが、破壊に対する低靱性、すなわち「脆さ」という最大の欠点を有している。そこで近年、無機高分子の特性を利用してセラミックスの複合化を行ったセラミックス系複合材料 (CMC: ceramic matrix composite) が、宇宙用構造材料として注目を集めており、その出発原料のひとつである無機高分子自身も、材料学上重要な位置を占めている。

CMC が、高靱性、高耐熱性を発現するためには、その強化繊維が、高温で高強度・高弾性を保ち、耐酸化性に優れていること、また細く、可撓性を有していることなどが望まれる。高温安定性に関する観点からは、強化繊維は共有結合性の物質に絞られ、なかでも炭化ケイ素 (SiC) は、非常に有望な強化材である。しかし、炭化ケイ素は難焼結性であり、望みの形状に加工することが困難である。この点、

無機高分子の一種であるケイ素系高分子を出発物質として、SiC 系繊維を製造する前駆体（プレカーサー）法は、非常に意義深い合成法である。前駆体法は、高分子の重要な性質である紡糸性を利用して出発物質を細い繊維状とした後、高分子の主鎖を構成する Si-C 結合を熱処理によって 3 次元的に成長させ、高強度セラミック繊維を得るという独特の方法である。得られる SiC 系繊維は「細さ、しなやかさ」といった高分子特有の性質を反映し、複雑な織物形態への加工を通じて、多様な CMC の製造に重要な役割を果たしている。

これら強化繊維の開発に対して、ケイ素系前駆体、つまり無機高分子自身がどのようにかかわってきたかについては、すでに十年前、本誌において紹介記事を書いた¹⁾。本稿ではその後のケイ素系前駆体高分子の開発に伴って発展したさまざまな用途、とくに CMC のマトリックス合成への応用について述べることにする。

2. セラミックス系複合材料 (CMC) の発展

工業材料としての CMC の研究は、1980 年代後半より、活発に行われるようになった。SiC 系繊維の一種である Nicalon-NL-200 に対して、リチウムアルミノシリケートガラスの微粉末をスラリー状に繊維間に充填し、ホットプレスによって緻密なマトリックスとした SiC/LAS 複合材 (ComglasTM)²⁾ が、初期の非常な成功例であり、破壊靱性値

Kiyohito OKAMURA 大阪府立大学工学部 (599-8531 堺市学園町 1-1) 材料工学科・教授、理博 (写真左)

1970 年東北大学大学院理学研究科博士課程修了。専門は高温材料学。〈趣味〉スポーツ、読書、囲碁

Masaki NARISAWA 同上・助手、理博

1989 年東北大学大学院理学研究科博士課程修了。専門は無機材料科学、有機金属高分子。〈趣味〉娘の子守と散歩

Importance of Inorganic Polymers for Space-Structural Materials

表 1 ケイ素系無機高分子から工業化されたセラミック連続繊維の特性

	SiC 系繊維							
	Nicalon			Tyranno				Sylramic
	NL-200	HI-Nicalon	HI-Nicalon-S	Lox M	ZMI	ZE	SA	
原子組成	SiC _{1.34} O _{0.36}	SiC _{1.39} O _{0.01}	SiC _{1.05}	SiTi _{0.02} C _{1.37} O _{0.32}	SiZr _{<0.01} C _{1.44} O _{0.24}	SiZr _{<0.01} C _{1.52} O _{0.05}	SiC O, Al<0.008	SiCTi _{0.02} B _{0.09} O _{0.02}
引張強度 (GPa)	3.0	2.8	2.6	3.3	3.4	3.5	2.8	2.8
引張弾性率 (GPa)	220	270	420	187	200	233	420	400
伸び (%)	1.4	1.0	0.6	1.8	1.7	1.5	0.7	0.7
密度 (g cm ⁻³)	2.55	2.74	3.10	2.48	2.48	2.55	3.02	>3.1
直径 (μm)	14	14	12	11	11	11	10	10
比抵抗 (Ω cm)	10 ³ ~10 ⁴	1.4	0.1	30	2.0	0.3		
熱膨張係数 (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	3.2 (298~773 K)	3.5 (298~773 K)	—	—	—	—	—	5.4 (293~1593 K)
熱伝導率 (W mK ⁻¹)	2.97 (298 K) 2.20 (773 K)	7.77 (298 K) 10.1 (773 K)	18.4 (298 K) 16.3 (773 K)	—	2.52	—	64.6	40~45

に優れていることから、高温構造材料としての用途が急速に期待されるようになった。つづいて SiC セラミックスを気相を介して、SiC 系繊維間に析出させる化学気相析出注入法 (CVI: chemical vapor infiltration) により、SiC/SiC 複合材 (Cerasep)³⁾ が開発された。ガスタービンのブレード構成部材として、実際に製造、試験も行われ、いっそう注目されるようになった。その結果、これら CMC の高温安定性の向上には強化繊維自身の特性の向上が必要不可欠であることが示された。

ここで強化繊維の耐熱性の問題を省みてみると、まず代表的な SiC 系繊維である Nicalon NL-200 は、Si-C-O アモルファス相に β-SiC 微結晶 (結晶子の大きさ: 約 2 nm) が均一に分散した特異な微細組織を有している。1500 K 以上においてこのアモルファス相は、次式 (1) に示す高温熱分解反応により、β-SiC へと変化する^{4~6)}。

$\text{SiC}_{1+x}\text{O}_y(\text{amorphous}) \rightarrow \beta\text{-SiC}(\text{s}) + \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ (1)
このときの熱分解挙動は拡散律速型であり、SiC の粒成長によって支配されるとされている。この反応により、SiO ガスや CO ガスの発生が起こり、繊維強度が急激に減少する。繊維の高温特性を向上させる方法としては、この Si-C-O アモルファス相を制御する必要がある、これまでに以下のような方法が開発された。

(1) 酸素を必要としない不融化方法の開発: これはケイ素系前駆体高分子 (ポリカルボシラン) の放射線による架橋反応を利用した方法である。この方法は繊維中の酸素含有量を制御することが容易なだけでなく、焼成段階における雰囲気制御することにより、繊維中の炭素含有量をも制御することが可能である。電子線照射による不融化方法の採択により、極端に酸素含有量の低い SiC 系繊維 (O: 1 mass% 以下) が開発された^{7~9)}。この繊維は商品名 HI-Nicalon として工業化されており、1800 K でも引張強度

の低下が見られない¹⁰⁾。さらに同様の前駆体繊維を水素ガス中で高温焼成することにより、高純度の SiC 繊維が開発され、HI-Nicalon-S として工業化されている^{10, 11)}。

(2) 高温熱分解時における自己焼結を利用する方法: Tyranno SA^{12, 13)}, Sylramic^{14, 15)} などの商品名で、高温特性に非常に優れた繊維が開発されている。

(3) 不融化を必要としない前駆体高分子の採用^{16, 17)}: 商品化されたものは今のところ存在しないが、今後の発展が期待される方法である。

これまでに工業化された SiC 系連続繊維の特性を表 1 に示す。これらの発展により、CMC の研究も一段と活発になり、とくに連続繊維で強化されたセラミックス系複合材料は現在 CFCC (continuous fiber-reinforced ceramic composite) とよばれている。日本での CFCC の研究は立ち後れていたが、高温特性に優れた SiC 系繊維の開発とともに、高度かつ多段階のマトリックス充填法が採用されつつあることもあり^{18~20)}、優れた特性を示す CFCC が最近数多く合成されている。おもな CFCC の特性を表 2 に示す。

3. 無機高分子のセラミックス系複合材料への応用

CFCC へのマトリックス充填法としては、従来 SiC 系繊維の前駆体でもあるポリカルボシラン (PCS) の含浸、熱分解を利用したポリマー含浸熱分解法 (PIP: polymer infiltration pyrolysis)、もしくは PIP を施した後に、残った細孔を CVI 法によって埋める多段階の充填法などについて研究が進められてきた¹⁸⁾。繊維の自己焼結性を利用した方法 (繊維結合法) も行われている^{19, 20)}。しかし長年にわたる研究により、ポリジメチルシラン (PDMS) の熱転位反応によって合成される PCS とは、異なった特性を有する

表 2 SiC 系繊維で強化された SiC 複合材料の特性

合成方法	強化繊維の形態	繊維含有率 V_f (%)	密度 (g cm^{-3})	耐熱温度 (K)	引張強度 (MPa)	破壊エネルギー (kJ m^{-2})	破壊靱性値 K_{IC} ($\text{MPa m}^{1/2}$)	熱伝導率 (W mK^{-1})
反応焼結法	Hi-Nicalon UD	30	3.0	1623	500	6.4	—	50 (室温) 30 (1273 K)
ポリマー含浸熱分解法 (PIP)	Tyranno 3D	35~39	2.4	1473	400 (曲げ強度)	4.3~8	11.5~16	—
	Nicalon 2D	35	2.3	1693	240~460 (曲げ強度)	—	—	—
化学気相析出注入法 (CVI)	Nicalon 2D	36	2.3	1473	215~280	—	27~29	~7 (室温~1273 K)
繊維結合法	Tyranno UD, 2D	90	2.54	1773	450~550, UD 190~210, 2D	8.9	46.2	4.5 (室温)
	Tyranno-SA UD	>90	—	1773	600 (曲げ強度)	1.2	—	50 (室温) 25 (1673 K)

UD: 一方向強化材, 2D: 2次元繊維, 3D: 3次元繊維

ケイ素系前駆体高分子が開発され、マトリックスへの応用が期待されている。ポリシラン骨格を主鎖にしながら、例外的に高いセラミックス残存率を示すポリメチルシラン (PMS) やビニルシランの気相における付加重合という新規な手法によって合成されたポリビニルシラン (PVS) など²¹⁾ があげられ、当研究室でもそのセラミックス化についての研究に取り組んでいる。本稿では、PMS および PVS を中心に紹介する。

セラミックス前駆体としての PMS の研究は 1990 年代初頭より開始された。おもな合成法としては、金属ナトリウムを用いたメチルジクロロシラン (MeSiHCl_2) の脱塩素縮重合反応^{22, 23)} と、金属錯体触媒を用いたメチルシラン (MeSiH_3) の脱水素縮重合反応がある^{24, 25)}。原料段階での Si/C 比が 1 であり、化学量論比の SiC セラミックスの前駆体として期待できること、また反応性の高い Si-H 基を数多く有している点が長所である。反面短所としては、空気雰囲気下、室温での安定性の問題があげられる。さらに PMS から得られるセラミックスは一般に、高温安定性の観点からは不利になるフリー Si をかなりの程度含有すると報告されている^{23, 26)}。よって PMS を主体として前駆体を調製するときには、架橋剤や酸化防止剤、組成を制御するための炭素源高分子、また成形性を付与するための紡糸助剤などを添加物として用いることが多い。近年はプラスチックの老化防止剤として使用されている BHT (2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール) の添加が、PMS の空気中での安定性向上に大きく寄与する、との報告が行われている²⁷⁾。

筆者らの研究室では PMS のセラミックス化過程を研究するにあたり、できるだけ助剂的な成分、とくに金属種の混入を避けたいと考え、“脱気封入管中での γ 線照射”、もしくは“準閉鎖系における還流熱処理”を前駆体に対して施し、それぞれセラミックス収率の向上について、機構の

解明を進めている。架橋機構を一口に表現することは容易ではないが、鎖の切断による低分子量成分の増加と、高分子-高分子間反応による架橋体の生成とが競争的に進行している傾向が見てとれる。

γ 線照射は比較的穏和な過程であり、水素が脱離して Si-Si 間の結合が進行するとともに、一部 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ などの結合を介しての架橋も進行する。架橋生成物の粘弾性的性質を広い範囲で制御することができるが、収率向上のためには高い線量が必要とされる。照射時における分子鎖末端からのメチルシランガス (MeSiH_3) の脱離も、全体の収率としてはマイナスに働く。

一方、還流熱処理は Si-Si 結合による架橋を急激に進行させ、分子鎖を強固に結びつける²⁸⁾。局所的な分子構造を特徴づけるものとして、Si (Si_3C_4) に由来する強いピークが NMR スペクトル (図 1, 伊関 崇測定) に現れる。簡便な操作によってセラミックス収率を飛躍的に高めることができるが、架橋生成物は非常に強固であり、成形性を付与することが困難である。また Si-Si 結合がいったんは大量に生成するにもかかわらず、生成セラミックス中のフリー Si 量はあまり多くない。焼成時の脱ガス分析によれば、Si-Si 架橋がメチル基の脱離を抑制するように働く可能性が示唆された。広く知られるポリシラン鎖中への側鎖メチル基の転位反応 (Kumada 転位) に、シリコンネットワークの形成が及ぼす影響が非常に興味深い。ポリメチルシランを PIP 法のマトリックス前駆体として応用する場合には、これらの化学反応の観点から、熱分解過程の制御を行う必要がある。

PVS は三井化学の研究グループの開発した手法によって近年合成された独特の前駆体高分子である。この PVS と似通った組成や分子構造を有する高分子 (繰返し単位: $-\text{SiC}_2\text{H}_6-$) は、1990 年代初頭より、各種の縮重合反応を経由して合成され、セラミックス前駆体としての応用が広く

図1 還流熱処理ポリメチルシランの ^{29}Si -NMR スペクトル (CP-MAS)

検討されてきた²⁹⁻³¹⁾。しかし、三井化学の合成法は従来の合成法とは非常に異なり、ラジカル開始剤を用いたビニルシラン ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{SiH}_3)$) の気相での付加重合反応をベースにしている点に特徴がある。反応温度を変えることによって、高分子の主鎖を構成する繰返し単位 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SiH}_3)-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-$) の比率を広い範囲で制御することができる。また同様の系で触媒を変え、アニオン重合を行うことも可能であり、その場合には繰返し単位は $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SiH}_2-$ となる²¹⁾。

高分子の合成法としてなじみ深いビニルモノマーの低圧付加重合 ($5\sim 20\text{ kg cm}^{-2}$) を採用しているため生成物の構造をイメージしやすく、原料として用いるときの信頼性が高いこと、さらにモノマーは気体でありラジカル重合では金属錯体触媒が不要であるため、金属不純物の混入を心配しなくても良いこと、などが長所である。小規模の合成法としてはあまり適当ではないが、大量合成法としての潜在的な可能性は大きい。

従来、われわれの研究室ではPVS (三井化学ラジカル重合品: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SiH}_3)-$ 50%, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-$ 50%) のセラミックス前駆体としての可能性に着目して研究を行ってきた。注目に値するのは、PVSがPCSとの広い範囲での相溶性が確かめられている数少ない高分子であることである。たとえばPCS-PVSブレンド物の粘性は両者の混合比や温度によって連続的に制御可能であり、その性質を利用して、紡糸繊維の細線化を図ることができる³²⁾。またPVS単独では常温で液体であるため、いったん有機溶媒に溶か

すか、高温での含浸が必要なPCSよりも、マトリックス前駆体として扱いが容易である。SiC/SiC複合材としたときの繊維-マトリックス間の界面の状態も、よりなめらかなものが得られるとの報告がある。また、PVS単独を架橋して、弾力のある厚膜を作製することもでき、その外形を保ったままセラミックス化することが可能である。PVSの他の前駆体高分子と比しての、扱いの容易さを物語っている。とくにPCSとの組合せにおいて、魅力的なケイ素系前駆体高分子である。

これ以外にSi/C比が1であり、多様な重合法によって高次構造を制御することができる一連の前駆体高分子、ヒドリドカルボシラン (HPCS) も、米国において工業化されている。多様な分岐構造を有し、常温で液状である点など、マトリックスの前駆体として好適な特性を数多く有している³³⁾。

4. おわりに

宇宙用構造材料として要求される条件に耐えうる材料として、セラミック系複合材料は実用化に向けて研究開発が精力的に行われている。複合材料の骨格となる強化繊維は、最近10年間の研究成果によりSiC系セラミック繊維の耐熱性が1500 Kクラス (NL-200, Tyranno Lox M) から1700 Kクラス (HI-Nicalon, Tyranno Lox E) までに向上し、さらに1900 K以上に耐える、HI-Nicalon-S, Tyranno ZE-SA, Sylramicなどの超耐熱性繊維が工業化されつつある。これらの発展は繊維の前駆体であるポリカルボシラン (PCS) の合成方法の確立に負うところが大きい。複合材料の高温特性の向上に向けて、無機高分子は繊維ばかりでなく、マトリックスの前駆体としても期待され、その果たす役割は大きくなっている。また一方では、これらの材料の工業化に際して、構成成分を制御しながら高収率で、低コストでの合成が行われることが望まれている。今後の発展において、ポリカルボシランに代わるものとしてポリシラン系前駆体の発展が期待される。特性の向上は当然であるが、入口から出口に至るプロセスをスマートかつイメージどおりに材料設計できるような、新規な前駆体高分子と、その高分子に適したセラミックス化過程の開発が今後の大きな課題である。

文 献

- 1) 岡村清人: 高分子, **37**(6), 464-467 (1988)
- 2) K. M. Prew, *et al.*: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 305 (1986)
- 3) P. J. Lamicq, *et al.*: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 336 (1986)
- 4) T. Mah, *et al.*: *J. Mater. Sci.*, **19**, 1191 (1984)
- 5) K. Okamura, *et al.*: *Polym. Prep.*, **25**, 6 (1984)
- 6) T. Shimoo, *et al.*: *J. Mater. Sci.*, **29**, 456 (1994)
- 7) K. Okamura, T. Seguchi: *J. Inorg. Organometal. Polym.*, **2**, 171 (1992)

- 8) T. Seguchi, *et al.*: Proceedings of HT-CMC-1 6th European Conference on Composite Materials 20-24 September 1993, Bordeaux, p. 33
- 9) M. Sugimoto, *et al.*: *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1013; *ibid.*, **78**, 1849 (1995)
- 10) M. Takeda, *et al.*: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **17**(4), 35 (1996)
- 11) A. Urano, *et al.*: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **19**, 55-63 (1998)
- 12) T. Ishikawa, *et al.*: *Nature*, **391**, 773 (1998)
- 13) K. Kumagawa, *et al.*: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **19**(3), 65-72 (1998)
- 14) J. Lipowitz, *et al.*: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **18**, 147 (1997)
- 15) Y. Xu, *et al.*: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 3034 (1993)
- 16) R. Reidel, *et al.*: *Nature*, **382**, 796 (1996)
- 17) M. D. Sacks, *et al.*: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **19**(3), 73-86 (1998)
- 18) K. Nakano, *et al.*: *Adv. Composite Mater.*, **8**, 117 (1999)
- 19) T. Yamamura, *et al.*: Proceedings, 1st Japan International SAMPE Symposium, Nov. 28-Dec. 1 (1989), p. 1084
- 20) T. Ishikawa, *et al.*: *Science*, **282**(13), 1295 (1998)
- 21) M. Itoh, *et al.*: *Macromolecules*, **31**, 5609 (1998)
- 22) D. Seyferth, *et al.*: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1300 (1992)
- 23) P. Czubarow, *et al.*: *Macromolecules*, **31**, 229 (1998)
- 24) Z.-F. Zhang, *et al.*: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 670 (1991)
- 25) K. Chew, *et al.*: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 857 (1999)
- 26) T. Kobayashi, *et al.*: *Chem. Lett.*, **1992**, 1157
- 27) B. Boury, *et al.*: *Chem. Mater.*, **10**, 297 (1998)
- 28) T. Iseki, *et al.*: *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 185 (1999)
- 29) C. L. Schilling Jr.: *Brit. Polym. J.*, **18**, 355 (1986)
- 30) B. Boury, *et al.*: *Organometallics*, **10**, 1457 (1991)
- 31) R. J. P. Corriu, *et al.*: *Organometallics*, **12**, 454 (1993)
- 32) M. Narisawa, *et al.*: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1045 (1999)
- 33) I. Interrante, *et al.*: *J. Organometal. Chem.*, **521**, 1 (1996)

求人求職

〒 [104-0042] 東京都中央区入船 3-10-9 入船 32 藤ビル 高分子学会
求人求職係 ☎03-5540-3773 FAX 03-5540-3737

P-99025 (株)豊田中央研究所 契約研究者募集

当社はトヨタ自動車(株)を筆頭とするトヨタグループ各社の出資による中央研究所です。基礎研究から応用・開発まで幅広い研究を行っています。

職種: 契約研究員(研究職)若干名

契約期間: ①②3年間 ③2年間(2000.4~)

職務内容: ①分子計算ソフトを使用した分子計算・分子設計・材料の探索もしくは分子計算ソフト開発 ②新規ナノ材料作製および物性解析 ③光記録、光加工への応用をめざした光応答性材料の探索と光学特性評価

応募資格: ①化学・応用化学専攻出身者で学士以上の方(計算

化学・分子計算など計算機シミュレーションの経験者歓迎)

②ナノ材料作製および物性評価の経験があり修士以上の方 ③光機能性材料の研究経験があり修士以上の方
すべて年齢 35 歳位までの方

応募: 履歴書(写真添付)、職務経歴、論文リストなどを下記にて郵送してください。(秘密厳守)

送付先 [480-1192] 愛知県長久町大字長湫字横道 41-1 人事課 臼井 ☎0561-63-6133 Fax 0561-63-5744

E-mail: saiyo@mosk.tytlabs.co.jp

URL <http://www.tytlabs.co.jp/>

P-00001 (株)日東技術情報センター 技術者募集

当社は、高分子合成技術をベースに、エレクトロニクスからライフサイエンス分野まで、4000 種以上の製品を幅広い産業分野に供給する機能性材料メーカーである日東電工(株)(資本金 166 億円、一部上場)を分析面からサポートしている会社です。若いフレッシュな職場です。機器分析に経験があり、分析業務を天職にしたい方を求めています。

職場: 有機・高分子材料の分析

募集対象: NMR・FT-IR の分析経験が 3 年以上あるエキスパートの方

年齢: 30 歳位までの学部卒以上の方

勤務地: 愛知県豊橋市

待遇: 当社規定による

応募方法: 履歴書・職務経歴書を下記に郵送下さい。

送付先: [567-8680] 茨木市下穂積 1-1-2 当社管理室宛
☎0726-23-3381