— 論 文 —

(日本化学会誌, 1987, (4), p.696~704)

© 1987 The Chemical Society of Japan

ポリカルボシラン¹⁾の酸化反応

(1986年8月21日受理)

市川 宏*・寺西春夫**・石川敏功**

ポリカルボシラン (PCS) は Si-C 結合を骨格とする有機重合体であり, これを紡糸, 不融化, 焼成することにより炭化ケイ素繊維が得られる。PCS の不融化は空気中での酸化処理が一般的な方法であるが, この処理条件が炭化ケイ素繊維の特性に大きな影響を与える。しかし, PCS の不融化および酸化反応の機構については不明な点が多い。これらを解明するため, PCS 粉末を空気中で酸化処理したのち, 重量変化, 酸素量, 融点, GPC, 赤外吸収スペクトルなどを測定し, その変化を調べた。その結果, つぎのことが明らかになった。PCS は酸化により導入される酸素量 7 wt% 以上で不融化する。これは PCS の SiH 結合同士が縮合し, Si-O-Si 結合を形成するためである。この反応では同時に, SiH 結合と H₂O との反応および SiCH₃ 結合の酸化により SiOH 結合が多量に生成する。しかし, これを窒素気流中, 20°C・h⁻¹ の昇温速度で熱処理した結果, SiOH 結合は脱水縮合して Si-O-Si 結合を生成し, 酸素量 3~6 wt% でも不融化することがわかった。これは PCS の不融化が従来よりも少ない酸素量でも可能なことを示している。

1 緒 言

近年, 軽量高強度の構造材料として繊維強化複合材料が宇宙ロケット, 航空機, 自動車, スポーツ用品などに使われるようになった。その強化繊維としての代表的なものには炭素繊維がある。

そのほか強化繊維として最近とくに注目されているのが, 矢島ら²⁾³⁾によって開発された炭化ケイ素繊維である。これは有機ケイ素化合物であるポリカルボシラン (以下 PCS と略記する) を紡糸, 不融化, 焼成することによって得られる β-炭化ケイ素を主成分とする繊維である。この炭化ケイ素繊維は日本カーボン(株)で工業化に成功し, 現在製造販売されている^{4)~6)}。炭化ケイ素繊維は平均直径 15 μm の連続長繊維で, 炭素繊維と同等の強度, 弾性率を有し炭素繊維にない特徴として, 高温酸化雰囲気での耐熱性, および金属やガラスとの適合性が優れている。そのため宇宙ロケットの耐熱材料, 繊維強化金属 (FRM)⁷⁾⁸⁾および, 繊維強化

セラミックス (FRC)⁹⁾の強化繊維としても有望なことが示され, 実用化研究がつづけられている。

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 PCS 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。この不融化工程は炭化ケイ素繊維の骨格形成の上でもっとも重要な工程であり, 不融化処理の条件により炭化ケイ素繊維の構造および機械特性は大きな影響を受ける¹⁰⁾¹¹⁾。

PCS 繊維の不融化は空気中での酸化処理が一般的であり, 酸化橋かけ反応により PCS を高分子化, 不融化する反応であるが, いまだ反応の詳細および反応機構は明らかでない。PCS の構造および真空中での熱処理による構造変化は長谷川らにより報告されている¹²⁾¹³⁾。炭化ケイ素繊維の製造で行なわれている空気中での酸化処理についての検討は, 一部報告されている¹⁴⁾¹⁵⁾。

そこで本報では不融化処理における PCS の酸化反応について, その反応挙動を詳細に検討し, これまで未解明であった PCS 繊維の不融化反応機構を明らかにすることを試みた。

日本カーボン株式会社研究所, 221 横浜市神奈川区新浦島町

** 日本カーボン株式会社, 104 東京都中央区八丁堀

1) 本稿におけるポリカルボシランの IUPAC 命名規則名は poly[(methylsilylene)methylene] である。

2) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chem. Lett.*, 1975, 931.

3) S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, *ibid.*, 1975, 1209.

4) T. Ishikawa, T. Nagaoki, "Recent Carbon Technology", JEC Press Inc., Cleveland, Ohio, (1983) p. 348.

5) 石川敏功, 寺西春夫, "特殊機能繊維", CMC (1983) p. 67.

6) H. Teranishi, H. Ichikawa, T. Ishikawa, *New Materials & New Processes*, 2, 379(1983).

7) S. Yajima, K. Okamura, J. Tanaka, T. Hayase, *J. Mater. Sci.*, 15, 2139(1980).

8) 石川敏功, 寺西春夫, 今井義一, Al-ある, 3, 7(1985).

9) K. M. Prew, J. J. Brennan, *J. Mater. Sci.*, 17, 2371 (1982).

10) H. Teranishi, H. Ichikawa, International Symposium on Carbon. Extend Abstract, (1982) p. 455.

11) K. Okamura, M. Sato, Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2, 769(1983).

12) Y. Hasegawa, K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, 18, 3633 (1983).

13) 長谷川良雄, 岡村清人, 日化, 1985, 564.

14) 岡村清人, 松沢孝男, 長谷川良雄, 日本化学会第47春季年会講演予稿集 I, p. 511(1983).

15) 長谷川良雄, 岡村清人, 日本化学会第49春季年会講演予稿集 I, p. 270(1984).

2 実 験

2.1 ポリカルボシランの合成

ジクロロジメチルシラン 1066 g をキシレン溶媒 2.5 l 中, 温度 100~140°C で溶融ナトリウム 390 g と脱塩素反応を 12 時間行なわせてポリ(ジメチルシラン) 400 g¹⁶⁾を合成した。このジメチルシラン 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縮合を行なわせた。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たのち, 250°C 1~3 Torr で減圧蒸留を行なって低分子成分を留去し, 淡黄色固形の PCS 160 g を得た。

得られた PCS 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) を行なった。

2.2 不 融 化

本研究は PCS 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 PCS 粉末を用いた。

さきに合成した PCS を乳鉢で粉碎したのち, ふるい別し 325 メッシュ下の粉末とした。試料はガラス製秤量瓶 (60 mmφ×40 mm) に約 2 g 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。このときの粉末充填量は約 70 mg·cm⁻² であった。PCS 粉末を充填した秤量瓶を熱風循環式乾燥機に入れ, 150~190°C の 10°C ごとで 1~8 時間の酸化処理を行なった。実験温度までの昇温は 150°C から 10°C ごとに各 1 時間処理し所定時間まで昇温した。すなわち, 190°C 処理の場合 150, 160, 170, 180°C で各 1 時間ずつ段階的に昇温し 190°C 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。

2.3 窒素雰囲気下での熱処理

酸化処理後の PCS 粉末のうちで重量増加率が 3 から 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なった。酸化 PCS の粉末約 1 g を耐熱ガラス製の容器 (28 mmφ×200 mm) に入れ, 窒素ガスを 2 ml·min⁻¹ 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 から 480°C 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°C·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°C·h⁻¹ で昇温した。

熱処理後の試料について, 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。

2.4 測定方法

PCS 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 0.54~0.57 g·cm⁻³, 高さ 4.0~4.5 mm に充填し, 10°C·min⁻¹ の昇温速度で光の透過度を測定した。光が透過しはじめる温度を溶融開始温度 (T_s) とし, 試料が溶融し光透過曲線が急激に上昇する変曲点の温度を溶融完了温度 (T_m) とした。

GPC 分析は東洋曹達(株)製高速液体クロマトグラフ (HLC-801 A 型) を使用し, カラムは同社製 G 2000 H および G 4000 H 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 mg PCS/3 ml THF) とし, 流速 1 ml·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 $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ 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 PCS 1 mg に対し KBr 200 mg の濃度で測定した。

ヘキサンおよび THF に対する溶解性はそれぞれの溶剤 20 ml に対し PCS 粉末約 100 mg 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ー中に 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 を黒鉛るつぼに入れ 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 JISM 8813 に準ずる燃焼容量法でそれぞれ測定した。

3 結果および考察

3.1 PCS の特性

試料として使用した PCS 粉末の比重, 融点, GPC から算出した平均分子量, IR 吸光度比, および元素分析値を表 1 に示す。

つぎに不融化試験の予備調査として PCS の空气中での TGA-DSC 測定結果を図 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。重量は発熱量にともな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。

3.2 PCS の酸化による重量増加

PCS 粉末を空气中で 150~190°C の各温度で 1~8 時間酸化処理し, それぞれの重量増加率 ($\Delta w/w$) を測定した結果を図 2 に示す。

$\Delta w/w$ は酸化処理温度および時間の増加にともない増大する。とくに時間あたりの $\Delta w/w$ は酸化処理温度上昇にともない, 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 時間あたりの $\Delta w/w$ を算出し図 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, PCS の反応速度は

16) S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M. Iimura, *J. Mater. Sci.*, 13, 2569(1978).

Table 1 Characteristics of polycarbosilane

mp/°C					IR spectrum		Chemical composition/wt%			
D_4^{25}	T_s	T_m	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	A_{2100}/A_{2950}	A_{1355}/A_{2950}	Si	O	C	H
1.116	176	194	1470	2980	2.6	0.35	45.9	0.63	41.4	8.36

Fig. 1 TGA-DSC curves of polycarbosilane in air
Heating rate; $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Fig. 3 Relation between the rate of $\Delta w\cdot w^{-1}$ and temperature of oxidation treatment

Fig. 2 Dependence of $\Delta w\cdot w^{-1}$ on time of oxidation treatment in air at various temperature

○: 150°C , □: 160°C , ●: 170°C , △: 180°C ,
⊙: 190°C

170 から 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 3.4 項で詳細に述べる。PCS の酸化による重量増加は PCS 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 に示す。

$\Delta w/w$ と酸素量の関係は、 $\Delta w/w$ 7% 以下では 45° の直線関係にあり、表 1 に示したように酸化処理前の PCS 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

Fig. 4 Relation between $\Delta w\cdot w^{-1}$ and oxygen content

$\Delta w/w$ 7% 以上では、データはばらついているが、酸素量は $\Delta w/w$ にくら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 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な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 3.4 項で述べる。

3.3 酸化 PCS の融点、GPC、溶剤溶解性

空气中で $160\sim 190^{\circ}\text{C}$ の酸化処理を行なった PCS 粉末について酸化重量増加率 ($\Delta w/w$)、融点、GPC 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 2 にそれぞれの酸化処理条件と各特性の変化を示す。

酸化 PCS は、 $\Delta w/w$ 5.0% では一部熔融するだけで熔融完了温度 (T_m) はなくなり、ヘキサンに対し不溶となる。さらに $\Delta w/w$ 8.5% では熔融開始温度 (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 5 に THF に可溶な領域での

Table 2 M_p , $\bar{M}$, Solubility of PCS in THF after oxidation treatment in air

No.	Heat treatment		$\Delta w/w^{-1}$ (%)	mp (°C)		$\bar{M}^{a)}$			Solubility ^{b)}	
	(°C)	(h)		T_s	T_m	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w \cdot \bar{M}_n^{-1}$	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.

Fig. 5 Elution curves of GPC on polycarbosilane at various conditions of oxidation treatment in air

Detector: RI

Column: Toyo soda, G 2000 H×2+G 4000 H×2

Flow rate: 1 ml·min⁻¹

GPC 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 48 ml 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、高分子側へのテールが広がり $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が増大する。PCS の不融性処理は、紡糸した PCS 繊維を高温で焼成し、無機化するさい、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なうもので、ごく一部でも熔融すると繊維表面に欠陥が生ずる。したがって T_g の消滅が不融性の完了を意味する。この不融性完了点は、 $\Delta w/w$ 7.1% で

Fig. 6 IR spectra of polycarbosilane after oxidation treatment in air

あるといえる。したがって $\Delta w/w$ 約 7% が熔融と不融の分岐点であることがわかった。

3.4 酸化 PCS の赤外吸収スペクトル

酸化処理後の PCS 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 PCS のスペクトルの変化を図 6 に示す。

赤外吸収スペクトルにおける PCS 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)^{17)~21)} が観察される。

ポリジメチルランから合成されたポリカルボシランには、合

17) A. D. Cross 著, “赤外線吸収スペクトル入門”(第2版), 名取信策, 千原呉郎訳, 東京化学同人 (1969) p.98.

成条件により Si-Si 結合が残存している可能性がある。長谷川ら^{12,13)}は、各種 PCS の赤外吸収スペクトルと NMR の測定結果から PCS の構造を考察し、ポリ(ジメチルシラン)からオートクレーブ中で 470°C、14 時間の条件で合成した PCS (PC-470) は、転位が完全に行なわれており、残存する Si-Si 結合は 0 であると報告している。本実験で合成した PCS の IR 吸光度比、 A_{2100}/A_{2950} および A_{1855}/A_{2950} の値はそれぞれ 2.6 および 0.35 であり(表 1、図 7 参照)、長谷川らの PC-470 の吸光度比 2.5 および 0.3 とほぼ等しい。したがって本実験の PCS はポリカルボシランへの転位はほぼ完全であり、Si-Si 結合が残存している可能性は少ないと考えられる。酸化処理後の PCS のスペクトルにおける特徴的变化は、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^{17,18)}の幅広いピークおよび、1740 cm⁻¹ 付近に >C=O の伸縮振動のピークが現われることである¹⁷⁾。

酸化処理後の PCS の赤外吸収スペクトルにおける変化を、波数 $\bar{\nu}$ と $\bar{\nu}'$ のそれぞれの吸光度比 ($A\bar{\nu}/A\bar{\nu}'$) 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 PCS 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 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

Fig. 7 Relation between $\Delta w \cdot w^{-1}$ and $A\bar{\nu}/A_{2950}$ of polycarbosilane

Ratio of absorbance in IR spectra: $A\bar{\nu}/A_{2950}$

- 18) 熊田 誠, 大河原六郎, “有機ケイ素化学”, 棋書店(1959) p.319.
- 19) D. R. Weyenberg, L. E. Nelson, *J. Org. Chem.*, **30**, 2618(1965).
- 20) W. R. Bamford, J. C. Lovie, J. A. C. Watt, *J. Chem. Soc., C*, **1966**, 1137.
- 21) W. A. Kriner, *J. Org. Chem.*, **29**, 1601(1964).

することを示している。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 6 に示した 230°C、1 時間の酸化処理品 ($\Delta w/w$ 17%) では、2950 cm⁻¹ の C-H と 1260 cm⁻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 PCS 粉末を KBr 錠剤法で一定濃度 (PCS/mg/KBr 200 mg)、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 1020~1090 cm⁻¹ にその伸縮振動が観測されるが、PCS では 1020 cm⁻¹ に Si-CH₂-Si の縦ゆれ振動の大きな吸収が存在するため、顕著なピークとして現われない^{19,20)}。したがって 830 cm⁻¹ Si-CH₃ の伸縮運動^{17,18)}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 8 に示す。

酸化重量増加率が增大するにしたがい A_{2100} (Si 伸縮振動) が急激に減少するのは図 7 の場合と同様であるが、 A_{1260} (Si-CH₃ 変角振動) は図 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ともないその量が増えていることを示している。以上から空気中での不融化処理における PCS の酸化反応を推論するとつぎのとおりである。

(a) 橋かけ反応

(b) SiOH 結合生成反応

Fig. 8 Relation between $\Delta w \cdot w^{-1}$ and absorbance of polycarbosilane in IR spectra

従来, PCS の酸化反応は PCS の官能基中에서도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(1)式が主反応と考えられてきた¹⁴⁾¹⁵⁾。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, それにともない A_{8400}/A_{2950} すなわち SiOH 結合も顕著に増大している。それに比べ A_{1020}/A_{880} すなわち Si-O-Si 結合の増加はゆるやかである。PCS の酸化反応は, 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。したがって酸素の攻撃を受けても, 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(3)式のように大気中の水蒸気または(1)式の反応により生成した水と反応して SiOH 結合が生成する。一方, 図 8 から A_{1280} 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)式で示され SiOH 結合とホルムアルデヒドが生成する。不融化处理のさい, 高温領域で不融化石排ガスをフェニルヒドラン法²²⁾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(2)式も PCS の不融화에寄与していると考えられる。

反応式(4)における SiCH₃ から SiOH への重量増加は, 1 mol あたり 2 g と反応式(1)(3)における 1 mol あたりそれぞれ 14 g, 16 g にくらべ少ない。さきに示した PCS の TGA-DSC (図 1) で認められた重量増加をともなわない発熱反応は, この SiCH₃ 結合の酸化反応で説明できる。また, 3.2 図 3 における 170°C と 180°C 間の酸化反応速度の屈曲点については, 170°C 以

下では(1)の反応が行なわれるのに対し, 180°C 以上では(2)(3)(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する。図 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 PCS 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, 3.3 で述べた不融化に必要な 7 wt% の酸素量の中には不融化橋かけ反応に関係しない SiOH 結合が相当量含まれていると推定される。これは PCS 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 3.5 項で詳細に述べる。

3.5 酸化 PCS の窒素雰囲気下での熱処理

前に述べた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 PCS 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 PCS の有機構造が, 引きつづき行な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, PCS が無機化する以前の温度すなわち 500°C 以下で検討した。実験条件および THF 溶解性などを表 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 PCS の THF 溶解性は 3.3 でも述べたように PCS の高分子化, 融点の上昇と密接な関係があり, THF 溶媒中で PCS 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 PCS 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溶解軟化した場合, 繊維はその形状を保持できないため, 熱処理中に溶解したかどうか

Table 3 Solubility of oxidized polycarbosilane in THF after heat treatment in nitrogen atmosphere

No.	$\Delta w/w$ (%)	Heat (°C)	Treatment (°C·h ⁻¹)	THF solubility ^{a)}	Observation after heat treatment
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.

の確認は非常に重要である。熱処理後の PCS 粉末の外観、流動状態を観察した結果、 $\Delta w/w$ 2.9% の試料は明らかに熔融固化していたが、 $\Delta w/w$ 3.2% 以上の試料はいずれも粉末状態で熔融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°C 以下で熔融または一部熔融する $\Delta w/w$ 6.5% 以下 (表 2 参照) の酸化 PCS でも $20^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ という遅い昇温速度での熱処理では熔融しないことである。比較のため、6.2% の試料を窒素雰囲気中 $100^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の昇温速度で、 480°C までの熱処理を行なった結果、PCS 粉末は固化しており部分的な熔融があったことを示した。図 9 に $\Delta w/w$ 8.2% の PCS 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 10(a)~(c) 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 3.4 と同様に 3400, 2950, 2100, 1260, 1020, 830 cm^{-1} を選定し、この内分母は 2950 cm^{-1} (C-H 伸縮振動) と、 830 cm^{-1} (Si-CH₃ 横ゆれ振動) とした。

図 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。 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 9 から吸光度比の分母である 2950 cm^{-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ともな

Fig. 9 IR spectra of oxidized polycarbosilane after heat treatment up to 480°C in nitrogen atmosphere

Fig. 10 Changes in $A_{\bar{\nu}}/A_{\bar{\nu}'}$ 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}

$\Delta w\cdot w^{-1}$: ●: 2.9%, △: 3.2%, ▽: 4.9%, □: 6.2%, ◇: 8.2%, ⊙: 9.5%

Solubility in THF; ●, ▲, ▼, ■: sol., ▽, □, ◇: gel, △, ▽, □, ◇, ⊙: insol.

(1): original oxidized polycarbosilanes

Heat treatment: In nitrogen flow

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ともなって、引きつづき進行することを示している。

図 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 まではほぼ一定であるが、それ以上の温度では減少する。これは酸化処理のさい、酸化の程度が少なく Si-H 結合が多く残っている PCS は 300°C から、また、残存 Si-H 結合が少ない PCS は 400°C から Si-H 結合の減少が始まることを示している。

図 10(c) から A_{1260}/A_{830} 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。

一方、図 10(d) から A_{1020}/A_{830} は熱処理温度の上昇にともなって増大している。前に述べたように 1020 cm⁻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、830 cm⁻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 1355 cm⁻¹ にも変角振動の吸収を有する。 A_{1350}/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 までは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 溶解性についても図 10 に示したが、THF の溶解性ともっとも相関があるのが図 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 PCS 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、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 PCS の 500°C までの熱処理にともなう変化の反応機構を推論するとつぎのようになる。

酸化 PCS の窒素雰囲気中の熱処理による主反応は、(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。これはほかの官能基にくらべ SiOH 結合の減少がいちじるしいことから判断できる。300°C 以上における SiH 結合 ($\Delta w/w$ 6.2% 以下) と SiCH₃ 結合の減少については、それぞれ反応式(5)および(6)の反応が起こっている可能性がある。また、400°C 以上においてはすべての PCS 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(7)による Si-CH₂-Si 結合の生成¹³⁾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 結合は引きつづき行な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 3 から不融化的不十分な $\Delta w/w$ 3.2% の PCS 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的することがわかった。この事実是不融化的に必要な Si-O-Si 結合が 3 wt% 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、3.3 で述べた不融化的 PCS 中の 7 wt% の酸素のうち、Si-O-Si 結合として不融化的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的が従来よりも少ない 3~6 wt% の酸素量で行なえる可能性を示している。

4 結 論

PCS を空气中、各種条件下で酸化処理したのち、各種特性を測定し、酸化反応および不融化的の機構を検討した結果、以下のことが明らかになった。

1) PCS 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 7% 以上で不融化的する。酸化による重量増加は導入される酸素量とほぼ等しい。

2) 酸化反応は、SiH 結合の酸化、脱水縮合による Si-O-Si 結合の生成反応、SiCH₃ 結合の酸化、SiH 結合と水からの SiOH 結合生成反応、および SiOH 結合同士の脱水縮合による Si-O-Si 結合生成反応の四つの反応にわけられる。

3) PCS の不融化的は、Si-O-Si 結合による橋かけ高分子化により行なわれるが、不融化的 PCS には、不融化的に寄与しない SiOH 結合が多量に存在する。

4) SiOH 結合の脱水縮合による Si-O-Si 結合生成反応は窒素中の熱処理でも進行し、低速度昇温下では、重量増加率 3~6% でも不融化的可能である。

以上から PCS の不融化的に必要な Si-O-Si 結合は、3 wt% の酸素に相当する量であることが明らかになった。これは PCS の不融化的が従来よりも少ない酸素量で可能であることを示している。

本研究にさいし、御指導、御協力をいただきました故川角一久氏に深く感謝いたします。

Oxidation Reaction of Polycarbosilane

Hiroshi ICHIKAWA*, Haruo TERANISHI** and Toshikatsu ISHIKAWA**

*Nippon Carbon Co., Ltd., Research & Development Laboratory; Shin-urashima-cho,
Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221 Japan**** Nippon Carbon Co., Ltd.; Hatchobori, Chuo-ku, Tokyo 104 Japan*

Polycarbosilane(PCS) is organic polymer which consists of the skeleton of Si-C bond. SiC fiber is produced from PCS by the steps of spinning, curing and heat treatment. Curing process of SiC fiber is generally oxidation reaction of PCS by heat treatment in air. Structures and characteristics of SiC fiber is affected by oxidizing conditions of PCS. However, details and mechanism of PCS-oxidation has not yet been clarified. Therefore, the change of PCS after oxidation in air was studied by measurement of weighing, oxygen analysis, mp, GPC, solubility in THF and infrared spectrum. The oxidation of PCS gave the following reaction; 1) oxidation reaction of two SiH bonds followed by condensation to give Si-O-Si bond, 2) hydration of SiH bond to give SiOH bond, 3) oxidation reaction of SiCH₃ bond to give SiOH bond and formaldehyde, 4) dehydrated condensation of two SiOH bonds to give Si-O-Si bond, (reaction eq. (1)~(4)). PCS became infusible by cross linkage of Si-O-Si bonds. However infusible PCS consisted of more than 7 wt% of oxygen because it had more SiOH bonds than Si-O-Si bonds (Table 2). Condensation reaction of SiOH bonds has also given Si-O-Si bond by heat treatment in nitrogen. By applying this fact, we obtained the infusible PCS which consisted of 3~6 wt% of oxygen (Table 3).