炭化ケイ素繊維前駆体としてのポリカルボシランの 放射線架橋におけるラジカルの挙動

(1989年11月4日受理)

佐藤光彦^{*,**}・山村武民^{***}・瀬口忠男^{****}・岡村清人^{*****}

1 緒 言

ポリカルボシランから合成される SiC 系繊維は、工業的にはポリカルボシラン繊維を熱酸化により不融化した後、不活性ガス中、1300 K 以上で焼成して得られる。この SiC 系繊維は多量の酸素を含むため、1600 K 以上で急激に強度が低下する¹⁾²⁾。そこで著者らは不融化処理を、ヘリウムガス雰囲気および真空中で、放射線照射により行い、酸素が少なく、高温特性の優れた SiC 系繊維を合成した³⁾⁴⁾。本報では、真空中で放射線照射されたポリカルボシラン繊維に生成するラジカルの挙動について報告する。

2 実 験

数平均分子量 2×10^3 のポリカルボシランを窒素ガス中で溶融紡糸した繊維および市販のヘキサメチルジシラン、ビス(トリメチルシリル)メタンを試料とした。これらの試料を石英製の試料管に真空封入し、77 K および室温で ^{60}Co γ 線(線量率: 2~2.5 Gy/s)あるいは室温で 2 MeV の電子線(線量率: 4 kGy/s)を照射した。照射後の試料について、77 K あるいは室温で ESR スペクトルを測定した。また、室温における γ 線照射によってポリカルボシランから発生したガスをガスクロマトグラフで分析した。

3 結果と考察⁵⁾

本研究で使用したポリカルボシランは以下に示すような構造単位から成る⁶⁾。

東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設, 311-13
茨城県東茨城郡大洗町成田町

^{**} 現在: 宇部興産株式会社宇部研究所, 755 宇部市大字小串

^{***} 宇部興産株式会社宇部研究所, 755 宇部市大字小串

^{****} 日本原子力研究所高崎研究所, 370-12 高崎市綿貫町

^{*****} 現在: 大阪府立大学工学部, 591 堺市百舌鳥梅町

1) K. Okamura, M. Sato, T. Matsuzawa, Y. Hasegawa, *Polym. Prepr.*, **25**, 6(1984).

2) A. S. Fareed, P. Fang, M. J. Koczek, F. M. Ko, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 353(1987).

3) K. Okamura, M. Sato, T. Seguchi, S. Kawanishi, *Proceeding of the International Institute for the Science of Sintering Symposium in Tokyo, Japan*, Nov. 4-6(1987), p. 102.

4) 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**, 170(1988).

5) 佐藤光彦, 岡村清人, 河西俊一, 瀬口忠男, 粉体および粉末冶金, **35**, 679(1988).

ポリカルボシラン, ヘキサメチルジシラン, ビス(トリメチルシリル)メタンを真空中, 77 K で γ 線照射し, その温度で測定したときの ESR スペクトルを図 1 に示す。ポリカルボシランに生成

Fig. 1 ESR spectra of polycarbosilane fiber (a), hexamethyldisilane (b) and bis(trimethylsilyl)methane (c) irradiated with γ -ray at 77 K under vacuum

g factor; (a): 2.004 (± 0.0005), (b): 2.003 (± 0.0005), (c): 2.005 (± 0.0005)

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

したラジカルは、線幅が約 25 G の 1 本線の ESR スペクトルを示す。これを 77 K から室温まで昇温すると、スペクトルの強度は数分の一に低下するが、形状は 77 K でのスペクトルとほとんど同様の 1 本線を示した。また、この時室温で捕捉されたラジカルは、真空中、室温では比較的安定であり、ラジカルの半減する時間は約 500 時間であった。ポリカルボシランに生成したラジカルの ESR スペクトルとヘキサメチルジシランおよびビス(トリメチルシリル)メタンに生成したラジカルの ESR スペクトルを比較することによって、ポリカルボシランに生成したラジカルの構造を推定した。ヘキサメチルジシランでは分離幅 25 G の 3 本線であるが、その外側にも強度の小さなピークがあり、それらは 3~4 G の分離幅を有している。また、ビス(トリメチルシリル)メタンでは、分離幅が 25 G の 3 本線の間に、分離幅が 25 G の 2 本線があり、これらの外側には、ヘキサメチルジシランの場合と同様にピークが観測された。この外側のピーク強度はきわめて小さいが、数 G の分離幅を有している。これらの試料を室温まで昇温すると、スペクトルは完全に消失した。図 1 (b), (c) のスペクトルと試料の構造とを対比し、ラジカル構造を推定すると、ヘキサメチルジシランにおいて生成したラジカルは、ケイ素ラジカル [1] であり、ビス(トリメチルシリル)メタンにおいて生成したラジカルは、炭素ラジカル [2] とケイ素ラジカル [3] である。

ラジカル [1] では、二つのメチル基の水素原子の 1 個ずつが約 25 G の分離幅を与えて 3 本線になると考えられる。また、3 本線の外側の約 150 G 分離した小さなピークは Si の同位体である ^{29}Si (天然の存在比 4.67%) の核スピンによって生じたものであり、3~4 G の分離幅はメチル基の他の 2 個の水素によるものと思われる。ラジカル [2] は分離幅が 25 G の 2 本線を与え、ラジカル [3] はラジカル [1] とほぼ同様の 3 本線になると推定される。以上の 2 種類の化合物についてのスペクトルからポリカルボシランに生成されたラジカル種を考えると、このものではラジカル [4] と [5] が混在していると推定され、高分子ではラジカルの近くの分子運動が抑制されるために、スペクトルの分離が低下して 1 本線になると考えられる。

ポリカルボシランに生成されたラジカルの濃度を ESR スペクトルの強度から求めると、77 K の照射では $G(\text{R}\cdot)$ (放射線 100

eV を吸収したときに生成するラジカルの数) が 2.5 であった。室温で照射した場合に観測された ESR スペクトルは、77 K で照射した後に室温まで昇温したときに観測されたスペクトルと同じであった。このときのラジカル収率は線量とともに増大したが、高線量で飽和する傾向を示した。真空中、室温でポリカルボシラン繊維に電子線を照射したときに捕捉されたラジカルの濃度は 5 MGy で 1.4×10^{19} , 10 MGy で 1.8×10^{19} spins/g であった。

一方、真空中、室温で照射したときにポリカルボシラン繊維から発生したガスは、水素が 95%, 残りは大部分がメタンであり、発生量は線量にはほぼ比例していた。これらのガスの収率は $G(\text{H}_2) = 1.4$, $G(\text{CH}_4) = 0.07$ であった。この結果からも、ポリカルボシランでは放射線照射により Si-H および C-H 結合が切れて、ラジカル [4] と [5] を生成し、水素ガスを発生することが支持される。

ラジカル [4], [5] は結合して、ポリカルボシラン分子の架橋反応を引き起こす。線量が 5 MGy 以上でゲルが生成し、ポリカルボシラン繊維が不融化する。しかし、先に述べたように、放射線照射で生成したラジカルの一部が安定化する。このラジカルは、照射後のポリカルボシラン繊維を空気中に取り出したとき、酸素と反応する。その結果、ポリカルボシラン繊維に酸素が取り込まれる⁵⁾。この酸素は、最終的に得られる SiC 系繊維においても残っており、高温における SiC 系繊維の強度低下の原因となる。したがって、強度低下を防ぐためには、照射後、真空中、室温で安定に存在するラジカルを酸化させずに消滅させることが重要となる。その一つの方法として、真空中、熱処理による効果を調べた。図 2 に、真空中、室温で照射したポリカルボシラン繊維を真空中、513 K まで逐次的に熱処理したときのラジカル濃度の変化を、熱処理前のラジカル濃度を 100% としたときの相対値で示す。真空中、室温で安定に捕捉されるラジカルは、熱処

Fig. 2 Decay of trapped radicals in polycarbosilane fiber by heat treatment for 10 min at various temperatures under vacuum after electron and γ -ray irradiations at room temperature

○: Electron 5 MGy, ●: Electron 10 MGy, △: γ -ray 5 MGy, ▲: γ -Ray 10 MGy

理温度の上昇にともなう減衰し、513 K の熱処理後に残存するラジカルは初期値の 1% 以下である。したがって、ポリカルボシラン繊維に捕捉された真空中、室温で安定なラジカルを消滅させ

るためには、真空中、熱処理が効果的であることが明らかになった。

**Special Articles on
New Aspects of Silicon Chemistry—Note—**

**Behavior of Radicals on Radiation Crosslinking of Polycarbosilane
as SiC Fiber Precursor**

Mitsuhiko SATO^{*,**}, Takemi YAMAMURA^{***}, Tadao SEGUCHI^{****}
and Kiyohito OKAMURA^{*****}

*The Oarai Branch, Institute for Materials Research, Tohoku University ;
Oarai-machi, Ibaraki 311-13 Japan*

**** Present address :** *Ube Research Laboratory, Ube Industries Ltd. ; Kogushi,
Ube-shi 755 Japan*

***** Ube Research Laboratory, Ube Industries Ltd. ; Kogushi, Ube-shi 755 Japan**

****** Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic
Energy Research Institute ; Takasaki-shi 370-12 Japan**

******* Present address :** *College of Engineering, University of Osaka Prefectures ;
Mozu-Umemachi 4-cho, Sakai-shi 291 Japan*

The behavior of radicals produced in polycarbosilane fiber by γ -ray and electron irradiations was investigated by ESR measurement. The produced radicals were Si and C radicals. At room temperature, most of the radicals reacted with each other, and polycarbosilane molecules were crosslinked under vacuum. Some of radicals, which didn't contribute to the crosslinking, were fairly stable under vacuum, but were well oxidized by the exposure in air. A lot of oxygen was introduced into polycarbosilane fiber with oxidation of the radicals. The radicals decreased by the heat treatment under vacuum. The radical concentration of polycarbosilane fiber heat-treated at 513 K for 10 min under vacuum was below 1% for that before the heat treatment.