(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0048328
(43) 공개일자 2025년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/60 (2006.01) *D01F 9/10* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 77/60 (2013.01)
D01F 9/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7007799
(22) 출원일자(국제) 2023년10월31일
심사청구일자 2025년03월09일
(85) 번역문제출일자 2025년03월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/039176
(87) 국제공개번호 WO 2024/095990
국제공개일자 2024년05월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-175725 2022년11월01일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시끼가이샤 구레하
일본 도쿄도 주오꾸 니혼바시 하마쪼 3쪼메 3반 2고
(72) 발명자
나이토 료타
일본 1038552 도쿄 추오-꾸, 니혼바시-하마쪼, 3-3-2, 구레하 코포레이션 내
사이토 준키
일본 1038552 도쿄 추오-꾸, 니혼바시-하마쪼, 3-3-2, 구레하 코포레이션 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남호현

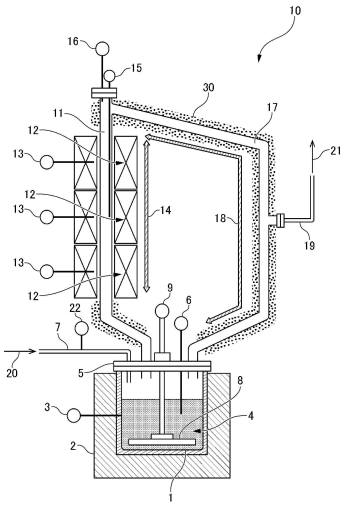
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **탄화 규소 섬유용 폴리카보실란의 제조 방법 및 탄화 규소 섬유의 제조 방법**

(57) 요 약

적은 공정수로 폴리카보실란(PCS)을 제조하여, PCS의 수율을 향상시키는 탄화 규소 섬유용 PCS의 제조 방법을 제공한다. 본 발명은 PCS의 분자량을 조정하는 공정을 포함하지 않고 탄화 규소 섬유용 PCS를 제조하는 방법으로서, (a) 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물을 액상 반응 용기(1) 내에서 가열하여 기화시키는 공정, (b) 상기 (a)의 공정에 의해 얻어진 기체상의 상기 조성물을 가열하여 PCS를 생성하는 공정, (c) 상기 (b)의 공정에 의해 생성된 상기 PCS가 상기 액상 반응 용기(1)로 되돌아오는 동시에, 기체상의 성분이 냉각되어 상기 액상 반응 용기(1)로 되돌아오는 공정을 포함하고, 이들 각 공정을 반복하여, 수평균 분자량(Mn)이 1250 이상 6000 미만이고, 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)가 4.5 이상 20.0 이하인 PCS를 제조한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이우치 료

일본 1038552 도쿄 추오-꾸, 니혼바시-하마쪼, 3-3-2, 구레하 코포레이션 내

야마카와 코지

일본 1038552 도쿄 추오-꾸, 니혼바시-하마쪼, 3-3-2, 구레하 코포레이션 내

고토 타츠루

일본 1038552 도쿄 추오-꾸, 니혼바시-하마쪼, 3-3-2, 구레하 코포레이션 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리카보실란의 분자량을 조정하는 공정을 포함하지 않고 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란을 제조하는 방법으로서,

(a) 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물을 액상 반응 용기 내에서 300~600℃인 제1 온도에서 가열하여, 기화시키는 공정,

(b) 상기 (a)의 공정에 의해 얻어진 기체상의 상기 조성물을 상기 제1 온도보다 5℃ 이상 높은 500~750℃인 제2 온도의 기상 가열 영역에서 가열하여, 폴리카보실란을 생성하는 공정,

(c) 상기 (b)의 공정에 의해 생성된 상기 폴리카보실란이 상기 액상 반응 용기로 되돌아오는 동시에, 상기 기상 가열 영역을 통과한 기체상의 성분이 냉각되어 상기 액상 반응 용기로 되돌아오는 공정을 포함하고,

이어서,

(d) 상기 액상 반응 용기로 되돌아온 상기 성분을 상기 제1 온도에서 가열하여 기화시키는 공정,

(e) 상기 (d)의 공정에 의해 얻어진 기체상의 화합물을 상기 제2 온도의 기상 가열 영역에서 가열하여, 폴리카보실란을 생성하는 공정,

(f) 상기 (e)의 공정에 의해 생성된 상기 폴리카보실란이 상기 액상 반응 용기로 되돌아오는 동시에, 상기 기상 가열 영역을 통과한 기체상의 성분이 냉각되어 상기 액상 반응 용기로 되돌아오는 공정을 포함하며,

상기 (d), 상기 (e) 및 상기 (f)의 각 공정을 반복하여,

수평균 분자량(Mn)이 1250 이상 6000 미만이고, 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)가 4.5 이상 20.0 이하인 폴리카보실란을 제조하는, 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 환상 실란 화합물은 도데카메틸사이클로헥사실란인, 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 기재한 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란을 방사하여, 폴리카보실란 섬유를 제조하는 방사 공정,

상기 폴리카보실란 섬유를 비산화성 분위기 중에서 소성하여, 탄화 규소 섬유를 제조하는 소성 공정을 포함하며,

상기 소성 공정은 (i) 900℃ 이상 1600℃ 이하에서 소성하는 것, 또는 (ii) 900℃ 이상 1200℃ 미만에서 1차 소성한 후, 1200℃ 이상 1600℃ 이하에서 2차 소성하는 것을 포함하는, 탄화 규소 섬유의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란의 제조 방법 및 탄화 규소 섬유의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄화 규소 섬유는 경량이며 내열성을 가지며, 또한 고강도이기 때문에, 종래부터 합금을 대체하는 재료로서 제트 엔진이나 가스 터빈 등의 열기관에 적용되고 있다.

[0003] 탄화 규소 섬유의 제조 방법으로서는, 예를 들어 전구체인 폴리카보실란(이하, 「폴리카보실란」을 「PCS」로

기재하는 경우도 있다.)을 사용하여 PCS 불융화 섬유를 제작하고, 이를 불활성 가스 분위기 중에서 1000℃를 초과하지 않는 온도에서 가열한 후, 탄화수소 가스와 불활성 가스의 혼합 가스 분위기 중에서 온도 1000~1500℃에서 가열하여 탄화 규소 섬유를 제조하는 방법이 알려져 있다(특허문헌 1). 상기 PCS 불융화 섬유는 PCS 섬유를 공기 중에서 가열하여 산화하는 불융화 처리를 실시하여 제작된다. 그러나, 이러한 PCS 불융화 섬유는 많은 산소를 함유하기 때문에, 이를 소성하여 얻어지는 탄화 규소 섬유는 그의 내열성이 떨어진다는 문제가 있었다. 이 문제를 해결하기 위해, 특허문헌 2는 무산소 분위기 중 또는 진공 중에서 방사선 조사를 수행하여 불융화하는 방법을 제안하고 있다. 그러나, 방사선 조사를 수행하기 위해서는 고가의 설비를 필요로 하기 때문에, 탄화 규소 섬유의 제조 비용이 높아진다는 과제가 있었다.

[0004] 이러한 과제에 대하여, 특허문헌 3은 PCS의 분자량을 조정하여, 불융화 처리가 불필요한 고분자량의 PCS를 제작하고, 당해 PCS의 건식 방사에 의해 탄화 규소 섬유를 제조하는 방법을 제안하고 있다. 그러나, 특허문헌 3의 방법은 용제를 사용한 분자량 조정 공정을 추가할 필요가 있기 때문에, 탄화 규소 섬유의 전구체인 PCS의 제조 비용을 저감시키는 것이 곤란하다. 저가의 탄소 규소 섬유를 제조하기 위해, 그의 전구체인 PCS의 제조 비용 저감이 요망되고 있으며, 추가로는 PCS로부터 얻어지는 탄화 규소 섬유의 제조 비용 저감이 요망되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 제(평)1-314730호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 제(평)4-194028호

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 제2019-137935호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기와 같이, 탄화 규소 섬유의 제조 비용과 관련하여, 그의 전구체인 탄화 규소 섬유용 PCS의 제조 비용이 높아진다는 과제가 있다.

[0007] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 실란 화합물 등의 원료를 사용하여, 적은 공정로, 또한 높은 제조 수율로 탄화 규소 섬유용 PCS를 제조함으로써, 낮은 제조 비용으로 탄화 규소 섬유용 PCS의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그리고, 상기 PCS를 사용하여, 저비용으로 탄화 규소 섬유를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭했다. 그 결과, 환상 실란 화합물을 사용하여 액상 기상 열분해 축합법에 의해 제조된 PCS는 분자량을 조정하는 처리를 실시하지 않아도 소정의 분자량을 구비한다는 것을 밝혀내고, 추가로 상기 PCS를 사용함으로써 양호한 기계 특성을 갖는 탄화 규소 섬유가 얻어진다는 것을 밝혀내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다. 구체적으로는, 본 발명은 이하의 실시형태를 포함한다.

과제의 해결 수단

[0009] (1) 본 실시형태는 폴리카보실란의 분자량을 조정하는 공정을 포함하지 않고 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란을 제조하는 방법으로서,

[0010] (a) 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물을 액상 반응 용기 내에서 300~600℃인 제1 온도에서 가열하여, 기화시키는 공정,

[0011] (b) 상기 (a)의 공정에 의해 얻어진 기체상의 상기 조성물을 상기 제1 온도보다 5℃ 이상 높은 500~750℃인 제2 온도의 기상 가열 영역에서 가열하여, 폴리카보실란을 생성하는 공정,

[0012] (c) 상기 (b)의 공정에 의해 생성된 상기 폴리카보실란이 상기 액상 반응 용기로 되돌아오는 동시에, 상기 기상 가열 영역을 통과한 기체상의 성분이 냉각되어 상기 액상 반응 용기로 되돌아오는 공정을 포함하고,

[0013] 이어서,

[0014] (d) 상기 액상 반응 용기로 되돌아온 상기 성분을 상기 제1 온도에서 가열하여 기화시키는 공정,

[0015] (e) 상기 (d)의 공정에 의해 얻어진 기체상의 화합물을 상기 제2 온도의 기상 가열 영역에서 가열하여, 폴리카보실란을 생성하는 공정,

[0016] (f) 상기 (e)의 공정에 의해 생성된 상기 폴리카보실란이 상기 액상 반응 용기로 되돌아오는 동시에, 상기 기상 가열 영역을 통과한 기체상의 성분이 냉각되어 상기 액상 반응 용기로 되돌아오는 공정을 포함하며,

[0017] 상기 (d), 상기 (e) 및 상기 (f)의 각 공정을 반복하여,

[0018] 수평균 분자량(Mn)이 1250 이상 6000 미만이고, 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)가 4.5 이상 20.0 이하인 폴리카보실란을 제조하는, 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란의 제조 방법이다.

[0019] (2) 본 실시형태는 상기 환상 실란 화합물은 도데카메틸사이클로헥사실란인, 상기 (1)에 기재된 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란의 제조 방법이다.

[0020] (3) 본 실시형태는 상기 (1)에 기재된 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란을 방사하여, 폴리카보실란 섬유를 제조하는 방사 공정,

[0021] 상기 폴리카보실란 섬유를 비산화성 분위기 중에서 소성하여, 탄화 규소 섬유를 제조하는 소성 공정을 포함하며,

[0022] 상기 소성 공정은 (i) 900℃ 이상 1600℃ 이하에서 소성하는 것, 또는 (ii) 900℃ 이상 1200℃ 미만에서 1차 소성한 후, 1200℃ 이상 1600℃ 이하에서 2차 소성하는 것을 포함하는, 탄화 규소 섬유의 제조 방법이다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 의하면, 탄화 규소 섬유용 PCS의 제조에 있어서, 분자량 조정 처리를 실시하지 않고 특정 분자량을 구비한 PCS를 제조할 수 있기 때문에, 작업 효율이나 수율(생산득률)이 향상되고, 제조 비용을 저감시킬 수 있다. 또한, PCS 섬유에 불융화 처리를 적용하지 않아도, 내열성과 우수한 기계적 특성을 갖는 탄화 규소 섬유를 고수율로 제조할 수 있기 때문에, 저가의 탄화 규소 섬유를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 폴리카보실란 합성에 사용되는 액상 기상 열분해 장치를 모식적으로 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 구체적으로 설명한다. 본 발명이 이하의 실시형태로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 목적의 범위 내에서 적절히 변경을 가해 실시할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 「X~Y」(X, Y는 임의의 수치)라는 표기는 「X 이상 Y 이하」를 의미한다.

[0026] [1] 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란의 제조 방법

[0027] 본 실시형태에 관한 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란의 제조 방법은 폴리카보실란의 분자량을 조정하는 공정을 포함하지 않고 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란을 제조하는 방법이며, 이하의 사항을 갖는다.

[0028] (a) 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물을 액상 반응 용기 내에서 300~600℃인 제1 온도에서 가열하여, 기화시키는 공정,

[0029] (b) 상기 (a)의 공정에 의해 얻어진 기체상의 상기 조성물을 상기 제1 온도보다 5℃ 이상 높은 500~750℃인 제2 온도의 기상 가열 영역에서 가열하여, 폴리카보실란을 생성하는 공정,

[0030] (c) 상기 (b)의 공정에 의해 생성된 상기 폴리카보실란이 상기 액상 반응 용기로 되돌아오는 동시에, 상기 기상 가열 영역을 통과한 기체상의 성분이 냉각되어 상기 액상 반응 용기로 되돌아오는 공정을 포함하고,

[0031] 이어서,

[0032] (d) 상기 액상 반응 용기로 되돌아온 상기 성분을 상기 제1 온도에서 가열하여 기화시키는 공정,

[0033] (e) 상기 (d)의 공정에 의해 얻어진 기체상의 화합물을 상기 제2 온도의 기상 가열 영역에서 가열하여, 폴리카보실란을 생성하는 공정,

[0034] (f) 상기 (e)의 공정에 의해 생성된 상기 폴리카보실란이 상기 액상 반응 용기로 되돌아오는 동시에, 상기 기상 가열 영역을 통과한 기체상의 성분이 냉각되어 상기 액상 반응 용기로 되돌아오는 공정을 포함하며,

[0035] 상기 (d), 상기 (e) 및 상기 (f)의 각 공정을 반복하여,

[0036] 수평균 분자량(Mn)이 1250 이상 6000 미만이고, 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)가 4.5 이상 20.0 이하인 폴리카보실란을 제조한다.

[0037] 본 실시형태에 관한 탄화 규소 섬유용 PCS는 탄화 규소 섬유의 제조에 적용되는 「전구체」에 상당하는 유기물이다. 본 명세서에는, 상기 PCS가 섬유상으로 성형된 것을 「PCS 섬유」로 기재하고, 상기 PCS 섬유가 예비 소성된 섬유를 「예비 소성 PCS 섬유」로 기재한다. 본 실시형태에 관한 「탄화 규소 섬유」는 PCS 섬유에 소성 처리가 실시되어 세라믹화된 탄화 규소 섬유이다.

[0038] (환상 실란 화합물을 포함하는 조성물)

[0039] PCS 섬유의 소성 처리에서 PCS 섬유의 용융을 억제하기 위해, 종래에는 PCS 섬유에 대하여 불융화 처리가 수행되었다. 이 불융화 처리를 생략하기 위해서는, 소성 공정에서 용융되지 않는 PCS 섬유를 사용할 필요가 있다. PCS 섬유 중에 포함되는 PCS 성분 중, 저분자량의 PCS 성분은 그의 연화점이 낮은 것에 더하여, PCS 전체의 연화점을 낮추는 역할을 갖기 때문에, PCS 섬유의 용융을 억제하는 관점에서는 저분자량의 PCS 섬유를 제거하는 처리를 수행하는 것을 생각할 수 있다. 이러한 처리로서는, PCS의 저분자량 성분을 제거하는 「분자량 조정 처리」가 알려져 있다(특허문헌 3을 참조). 그러나, 분자량 조정 처리라는 공정의 추가는 제조 비용을 증가시킨다. 또한, 분자량 조정 처리에 의해 저분자량의 PCS가 제거되는 결과, 원료의 생산득률의 점에서 PCS의 수율을 저하시킨다.

[0040] 본 실시형태에 관한 제조 방법은 상기 분자량 조정 처리를 수행하지 않고 탄화 규소 섬유용 PCS를 제조하는 방법으로, 그의 주된 특징은 PCS의 원료로서 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물을 사용한 점에 있다. 본 발명자들은 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물로부터 얻어진 PCS 섬유에 의하면, 그것이 불융화 처리가 실시되지 않은 PCS 섬유라고 하더라도, 소성했을 때 용융되지 않고 탄화 규소 섬유를 제조할 수 있다는 것을 밝혀냈다. 본 실시형태에 관한 제조 방법은 분자량 조정 처리를 수행하지 않고 PCS 섬유를 제조하기 때문에, 적은 공정수 및 높은 수율로 PCS 섬유를 얻을 수 있으며, PCS 섬유의 제조 비용을 저감시킬 수 있다.

[0041] 본 실시형태에 관한 PCS 섬유가 용융되지 않고 소성할 수 있는 이유는 분명하지 않다. 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물로부터 액상 기상 열분해 장치로 제조된 PCS는 그의 연화점이 높은 것으로 생각된다. 그리고, 이후에 설명하는 실시예 및 비교예의 시험 결과로부터 보아, 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물로부터 제조된 PCS 섬유는 소성 공정에서 PCS의 분자량이 단시간에 증대하는 동시에, 그에 수반하여 연화점 상승이 일어남으로써, 소성 시에 용융되지 않았던 것으로 추측된다. 이러한 분자량 증대의 메커니즘에 대해서도 분명하지 않지만, 환상 실란이 개환하여 PCS로 변화시키는 열전위 및 열분해 축합 반응에서, 개환한 분자쇄의 양말단이 활성화되는 것에 의한 것으로 추측된다.

[0042] PCS는 폴리실란 화합물을 원료로 하여 제조되는 것이 일반적이다. 폴리실란 화합물은 Si끼리가 쇄상으로 연결한 골격을 갖는 것이다. 그에 반해, 본 실시형태에 관한 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란은 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물이 PCS의 원료로서 사용된다. 환상 실란 화합물은 Si끼리가 환상으로 연결한 골격을 갖는 것이다.

[0043] 본 실시형태에 관한 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물은 환상 실란 화합물을 50질량% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 60 질량% 이상, 80 질량% 이상 또는 90 질량% 이상을 포함할 수도 있으며, 또는 환상 실란 화합물을 100 질량%로 포함할 수도 있다. 상기 「환상 실란 화합물」은 골격이 Si-Si 결합만으로 이루어지는 골격을 주쇄로 하고, 주쇄가 환상을 형성하고 있는 화합물이다. 폴리카보실란의 제조 방법에서 사용하는 환상 실란 화합물의 원수(員數)는 바람직하게는 15 이하이며, 보다 바람직하게는 10 이하이고, 더욱 바람직하게는 7 이하이다. 환상 실란 화합물은 단환일 수도 있고, 복수의 환을 가지고 있을 수도 있다. 환상 실란 화합물의 측쇄는 임의의 구조를 가지고 있을 수도 있다. 환상 실란 화합물로서는, 옥타메틸사이클로테트라실란, 데카메틸사이클로펜타실란, 도데카메틸사이클로헥사실란 및 테트라데카메틸사이클로헵타실란 등을 들 수 있다. 이들 환상 실란 화합물의 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물을 사용할 수 있다. 원료 공급의 관점에서는, 환상 실란 화합물은 도데카메틸사이클로헥사실란인 것이 바람직하다.

[0044] 본 실시형태에 관한 상기 「조성물」은 환상 실란 화합물 이외의 화합물을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 환상

실란 화합물의 합성 원료인 디클로로디메틸실란, 그 분해 축합물, 및 쇄상 폴리실란 화합물 등을 들 수 있다.

[0045] (액상 기상 열분해 축합 장치)

[0046] 본 실시형태에 관한 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란은 액상 기상 열분해 축합 반응(이하, 단순히 「열분해 축합 반응」이라고 기재하는 경우도 있다.)을 이용하여 제조하는 것이 바람직하다. 열분해 축합 반응에 의한 PCS 제조는 예를 들어, 도 1에 모식적으로 나타내는 액상 기상 열분해 축합 장치(10)(이하, 「열분해 축합 장치」라고 기재한다.)를 이용하여 실시할 수 있다. 열분해 축합 장치(10)는 주요한 구성 요소로서, 액상 반응 용기(1), 기상 가열용 유로(11)(당해 유로를 이하, 「가열용 유로」라고 한다.), 기상 냉각용 유로(17)(당해 유로를 이하, 「냉각용 유로」라고 한다.)를 가지고 있다. 액상 반응 용기(1)는 예를 들어 바닥면을 갖는 통상 용기이며, 또한 상부에 개구를 막기 위한 덮개(5)를 구비하고 있다. 가열용 유로(11) 및 냉각용 유로(17)는 예를 들어 관상의 구조물이다.

[0047] (액상 반응 용기)

[0048] 액상 반응 용기(1) 내에, 원료인 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물이나 반응 생성물인 PCS 등을 포함하는 혼합물(4)이 들어 있다. 혼합물(4)을 소정 온도(제1 온도)로 가열하기 위해, 통상의 액상 가열 수단(2)이 액상 반응 용기(1)를 둘러싸도록 배치되고, 액상 가열 제어용 온도 측정기(3)(예를 들어 열전대)가 액상 반응 용기(1)의 외면과 마주 보는 액상 가열 수단(2)의 내면 측에 마련되어 있다. 가열 수단으로서는, 액상 반응 용기 내의 액상을 가열하는 수단이면 무방하며, 예를 들어 맨틀 히터와 같은 히터 및 외장이 일체로 되어 있는 가열 장치를 사용할 수 있다.

[0049] 교반 날개(8) 및 구동용 모터(9)를 갖는 교반 수단과, 혼합물(4)의 온도를 측정하기 위한 액상 온도 측정기(6)(예를 들어 열전대)와, 액상 반응 용기(1)의 내부 공간으로 불활성 가스(20)를 공급하기 위한 불활성 가스 도입관(7)은 액상 반응 용기(1)의 덮개(5)를 개재하여 장착되어 있다. 액상 온도 측정기(6)의 선단 및 교반 날개(8)는 액상 반응 용기(1)의 액상 내에 잠기도록 배치되어 있다. 액상 반응 용기(1) 내의 혼합물(4)이 제1 온도로 유지되는 것은 액상 온도 측정기(6)로 확인할 수 있다. 불활성 가스(20)의 유량을 조정하기 위한 압력계(22)가 불활성 가스 도입관(7)에 설치되어 있다. 액상 반응 용기(1) 내의 압력을 검지함으로써, 예를 들어 가열용 유로(11), 냉각용 유로(17) 및 가스 배출관(19) 등의 폐색에서 기인하는 내압의 이상을 검지할 수 있다.

[0050] (기상 가열 영역)

[0051] 가열용 유로(11)는 그의 일단이 액상 반응 용기(1)의 덮개(5)를 개재하여 액상 반응 용기(1)에 연결되어 있다. 액상 반응 용기(1) 내의 혼합물(4)로부터 기화된 성분은 가열용 유로(11)로 이동하여, 기상 가열 영역(14)에서 소정 온도(제2 온도)로 가열된다. 도 1에 나타나는 바와 같이, 가열용 유로(11) 내의 기상을 가열하기 위해, 기상 가열 수단(12)이 가열용 유로(11)의 주위에 배치되어 있다. 기상 가열 영역(14)은 가열용 유로(11) 내에서 기상 가열 수단(12)에 의해 가열되는 영역에 상당한다. 기상 가열 영역이 가열되어 가열용 유로 내에 상승 기류가 발생하기 때문에, 액상 반응 용기 내로부터 기화된 성분을 포함하는 증기는 굴뚝 효과에 의해 가열용 유로 내로 인입된다. 그 결과, 액상 반응 용기로부터 가열용 유로 내로 향하는 흐름이 형성된다. 액상 반응 용기 내에 도입된 불활성 가스도 그 흐름에 동반되어 가열용 유로 내로 이동한다.

[0052] 기상 가열 수단(12)의 구조는 특별히 한정되지 않는다. 가열용 유로(11) 내의 기체 성분을 소정 온도로 가열할 수 있으면 무방하다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 분할된 히터를 사용할 수도 있다. 분할 히터를 제어함으로써, 기상 가열 영역으로서 넓은 균열대가 형성된다. 가열용 유로(11)의 주위에서 기상 가열 수단(12)을 마련한 개소 이외의 부분에는, 온도가 저하되지 않도록 단열재로 피복하여 보온하는 것이 바람직하다.

[0053] 기상 가열 제어용 온도 측정기(13)는 가열용 유로(11)의 외면과 마주 보는 기상 가열 수단(12)의 내면 측에 설치되어 있다. 기상 가열 영역(14)의 온도를 측정하기 위한 온도 측정기(15)(예를 들어 열전대)는 가열용 유로(11)에서의 액상 반응 용기(1)와 접속하는 단부의 반대 측에 위치하는 단부로부터 가열용 유로(11) 내로 삽입되어, 온도 측정기(15)의 선단이 기상 가열 수단(12)의 설치 개소의 대략 중앙 부근에 이르도록 배치되어 있다.

[0054] 가열용 유로(11)에서의 상기 반대 측의 단부에는, 가열용 유로(11) 내의 기상의 압력을 측정하기 위한 압력계(16)가 장착되어 있다. 상기 압력계(16)에 의해, 예를 들어 가열용 유로(11), 냉각용 유로(17) 및 가스 배출관(19) 등의 폐색 등에서 기인하는 내압의 이상을 검지할 수 있다. 액상 반응 용기(1)로부터 가열용 유로(11) 내로 유입하는 증기량을 제어할 필요가 있을 때에는, 가열용 유로(11)에서, 액상 반응 용기(1)로부터 기상 가열 영역(14)에 이르는 도중에 조정 밸브를 설치할 수도 있다.

[0055] (냉각 영역)

[0056] 냉각용 유로(17)는 가열용 유로(11)에서의 액상 반응 용기(1)와 접속하는 측의 반대 측에 위치하는 개구와 연결되어 있다. 기상 가열 영역(14)을 통과한 가열용 유로(11) 내의 성분 중, 제2 온도 이상인 비점을 갖는 고분자량의 PCS는 가열용 유로(11) 내에서 응축하여 액체가 되고, 액상 반응 용기(1)로 되돌아온다. 그 이외의 기체 성분은 가열용 유로(11)로부터 냉각용 유로(17) 내로 이동하여, 냉각용 유로(17) 내의 냉각 영역(18)에서 냉각되어 액체로 변화한 후, 액상 반응 용기(1)로 되돌아온다. 냉각용 유로(17)는 냉각용 유로(17) 내의 거의 전체가 냉각 영역(18)에 상당하며, 냉각 영역(18)에 진입한 기화 성분은 냉각용 유로(17)의 방랭에 의해 완만하게 액화된다.

[0057] 냉각 영역(18)의 온도가 너무 낮으면, 냉각용 유로(17) 내의 기체 성분은 액체로 변화한 후, 고점성의 액체가 되거나 고화함으로써, 냉각용 유로(17)를 폐색시킬 우려가 있다. 냉각용 유로(17) 내를 흐르는 액체는 용이하게 흐르기에 적합한 점성이 되는 온도 범위로 냉각하는 것이 바람직하다. 그 때문에, 냉각용 유로(17)의 주위를 단열재로 덮어, 또는 필요에 따라 가열하여 보온할 수도 있다.

[0058] 냉각 영역(18)에 진입한 성분 중에는, 기상 가열 영역(14)에서의 반응에 의해 발생한 수소나 메탄, 모노실란 등의 저비점 성분도 포함되어 있다. 상기 저비점 성분은 불활성 가스 도입관(7)으로부터 도입된 불활성 가스와 함께 배출 가스(21)로서, 냉각용 유로(17)의 중앙 부근에 마련된 가스 배출관(19)을 거쳐 외부로 배출된다. 배출 가스(21)는 외부에서 적절히 처리된다.

[0059] (액상 기상 열분해 축합 반응)

[0060] 본 실시형태에 관한 탄화 규소 섬유용 폴리카보실란은 액상 기상 열분해 축합 반응을 기초로 제조된다. 구체적으로는, 이하의 (a)~(f)에 나타내는 각 공정을 거쳐 제조된다. 이하, 각 공정을 「공정 (a)」~「공정 (f)」와 같이 기재한다.

[0061] 공정 (a):

[0062] 공정 (a)는 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물을 액상 반응 용기 내에서 300~600℃인 제1 온도에서 가열하여, 기화시키는 공정이다. 상기 조성물을 액상 반응 용기(1) 내에 넣은 후, 액상 반응 용기(1) 내의 물질은 액상 가열 수단(2)에 의해 제1 온도에서 가열되어, 조성물이 기화된다. 그리고, 기체상의 조성물은 가열용 유로(11) 내로 이동한다. 가열할 때에는, 원료의 산화를 방지하기 위해, 액상 반응 용기(1) 내를 비산화성 가스 분위기로 유지하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 도 1에 나타내는 바와 같이, 불활성 가스(20)를 공급함으로써 분위기 가스를 치환할 수도 있다.

[0063] 공정 (b):

[0064] 공정 (b)는 상기 공정 (a)에 의해 얻어진 기체상의 조성물을 상기 제1 온도보다 5℃ 이상 높은 500~750℃인 제2 온도의 기상 가열 영역(14)에서 가열하여, PCS를 생성하는 공정이다. 기상 가열 수단(12)에 의해 가열용 유로(11) 내가 가열되어, 제2 온도를 갖는 기상 가열 영역(14)이 형성된다. 공정 (a)에 의해 기화되어 가열용 유로(11) 내로 이동한 기체상의 환상 실란 화합물은 기상 가열 영역(14)에서, 열 전위 및 열분해 축합의 기상 반응에 의해 PCS가 합성된다. 또한, 기상 가열 영역(14)에서의 제2 온도는 기상 가열 영역(14)의 중앙 부근에서 측정된 온도를 기초로 특정된다.

[0065] 공정 (c):

[0066] 공정 (c)는 상기 공정 (b)에 의해 생성된 상기 PCS를 포함하는 기체상의 성분이 냉각되어 상기 액상 반응 용기(1)로 되돌아오는 공정이다. 공정 (b)의 기상 반응에 의해 생성되는 PCS는 기상 가열 영역(14)에 체류하며, 그의 체류 시간에 분포가 발생한다. 그 때문에, 생성된 PCS의 분자량에도 분포가 발생하여, 다양한 분자량을 갖는 PCS가 포함된다. 또한, 기상 가열 영역(14)에서 생성된 반응물 중에는, 미반응의 환상 실란 화합물이나 환상 실란 화합물의 분해물 등이 함유된다. 이들 반응물 중, 제2 온도 이상인 비점을 갖는 고분자량의 PCS는 가열용 유로(11) 내에서 응축하여 액체가 되고, 액상 반응 용기(1)로 돌아온다. 그 이외의 반응물을 포함하는 기체상의 성분은 가열용 유로(11)로부터 냉각용 유로(17)로 이동한다. 그리고, 냉각용 유로(17) 내에서 냉각되어 액체로 변화한 후, 액상 반응 용기(1)로 돌아온다.

[0067] 공정 (d):

[0068] 이어서 수행되는 공정 (d)는 상기 액상 반응 용기(1)로 되돌아온 상기 성분을 상기 제1 온도에서 가열하여 기화

시키는 공정이다. 액상 반응 용기(1)로 되돌아온 성분으로서는, 환상 실란 화합물, 저분자량의 PCS, 환상 실란 화합물의 분해물 등이 있다. 당해 성분은 상기 공정 (a)와 마찬가지로, 제1 온도에서 가열된다. 당해 성분 중, 제1 온도보다 낮은 비점을 갖는 성분은 기화되어 가열용 유로(11)로 이동한다.

[0069] 공정 (e):

[0070] 공정 (e)는 상기 공정 (d)에 의해 얻어진 기체상의 화합물을 상기 제2 온도의 기상 가열 영역(14)에서 가열하여, PCS를 생성하는 공정이다. 공정 (d)에 의해 가열용 유로(11)로 이동한 기체상의 화합물은 공정 (b)와 마찬가지로, 가열용 유로(11) 내에서 제2 온도로 가열된 기상 가열 영역(14)에서, 열 전위 및 열분해 축합 반응에 의해 PCS가 합성된다.

[0071] 공정 (f):

[0072] 공정 (f)는 상기 공정 (e)에 의해 생성된 상기 폴리카보실란이 상기 액상 반응 용기(1)로 되돌아오는 동시에, 상기 기상 가열 영역(14)을 통과한 기체상의 성분이 냉각되어 상기 액상 반응 용기로 되돌아오는 공정이다. 상기 공정 (c)와 마찬가지로, 공정 (e)에 의해 생성된 PCS 중, 제2 온도 이상인 비점을 갖는 고분자량의 PCS는 응축하여 액체로 변화하고, 액상 반응 용기(1)로 돌아온다. 그 이외의 기체상의 성분은 가열용 유로(11)로부터 냉각용 유로(17)로 이동하고, 냉각용 유로(17) 내에서 액체로 변화하여 액상 반응 용기(1)로 돌아온다.

[0073] 공정 (d), 공정 (e) 및 공정 (f)의 반복:

[0074] 상기 (d), 상기 (e) 및 상기 (f)의 각 공정을 반복함으로써, 액상 반응 용기(1)에서 저비점 성분이 기화되는 것, 기상 가열 영역(14)에서 열 전위 및 열분해 축합 반응에 의해 화합물이 생성되는 것, 기상 가열 영역(14)의 반응 생성물이 액상 반응 용기(1)로 환류하는 것이 반복하여 수행된다. 그 결과, 분자량이 큰 PCS의 생성이 진행되기 때문에, 액상 반응 용기(1) 내에서 제1 온도보다 높은 비점을 갖는 고분자량 PCS의 함유 비율이 증가한다. 한편, 그 이외의 성분의 함유 비율은 감소한다. 즉, 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물, 상기 조성물의 분해물, 및 제1 온도보다 높은 비점을 부여하는 소정의 분자량에 미치지 않는 PCS 등의 함유 비율이 감소한다. 소정의 분자량에 이른 PCS는 액상 반응 용기(1) 내에서 제1 온도에 의해 기화되지 않기 때문에, 분자량이 과잉으로 증대하는 것이 억제된다. 액상 반응 용기(1)에서의 제1 온도 및 기상 가열 영역(14)에서의 제2 온도를 제어함으로써, 소정의 분자량을 갖는 PCS를 선택적으로 제조할 수 있다.

[0075] 본 발명에 관한 탄화 규소 섬유용 PCS의 제조 방법은 액상 기상 열분해 축합법 이외의 다른 공정을 포함하고 있을 수도 있다. 상기 다른 공정은 본 발명의 효과가 손상되지 않는 한 특별히 한정되지 않는다.

[0076] (제1 온도)

[0077] 제1 온도는 액상 반응 용기 중에 포함되는 물질이 가열되는 온도이며, 300℃~600℃의 범위로 설정할 수 있다. 제1 온도가 300℃ 미만이면, 저분자량의 PCS는 기화되는 것이 곤란하기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 상기 물질의 기화 속도가 저하되어, PCS의 생성 속도가 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 제1 온도는 300℃ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 400℃ 이상, 더욱 바람직하게는 450℃ 이상이다. 한편, 제1 온도가 600℃를 초과하면, 너무 큰 분자량을 갖는 PCS가 생성될 우려가 있으며, 또한 응고물의 생성 비율이 증가하기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 제1 온도는 600℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 550℃ 이하, 더욱 바람직하게는 500℃ 이하이다.

[0078] (제2 온도)

[0079] 제2 온도는 가열용 유로 내의 기상 가열 영역에서 가열되는 온도이며, 500℃~750℃의 범위로 설정할 수 있다. 제2 온도가 500℃ 미만이면, PCS의 열 전위 및 열분해 축합 반응의 반응 속도가 저하되기 때문에, 생산성의 저하를 초래하여 고분자량의 PCS의 생성이 곤란하기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 제2 온도는 500℃ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 525℃ 이상, 더욱 바람직하게는 550℃ 이상이다. 한편, 제2 온도가 750℃보다 고온이면, 방사가 곤란한 고형물의 생성이나 생성된 폴리카보실란의 점도가 현저히 증가하여, 제조 장치의 배관을 폐색시킬 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 제2 온도는 750℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 725℃ 이하, 더욱 바람직하게는 700℃ 이하이다.

[0080] 제2 온도는 제1 온도보다 높은 범위로 할 필요가 있다. 그리고, 제2 온도와 제1 온도의 온도차는 5℃ 이상으로 설정할 수 있다. 상기 온도차가 5℃ 미만이면, 기상 가열 영역에서의 열 전위 및 열분해 축합 반응의 진행이 느려지기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 상기 온도차는 5℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30

℃ 이상, 더욱 바람직하게는 60℃ 이상, 특히 바람직하게는 90℃ 이상이다.

[0081] (가열 시간)

[0082] 액상 반응 용기를 제1 온도로 가열하는 처리와, 기상 반응관의 기상 가열 영역을 제2 온도로 가열하는 처리는 PCS가 소정의 분자량에 도달할 때까지 계속하면 무방하다. 목표로 하는 분자량을 갖는 PCS를 제조하기 위한 시간은 원료가 되는 환상 실란 화합물의 종류, 제1 온도, 제2 온도 등에 따라 상이하다. 가열 시간이 늘어남에 따라, 얻어지는 PCS의 분자량이 커지는 경향이 있다. 가열 시간이 너무 적으면, 고분자량의 PCS 생성에 필요한 반응 시간이 부족하여 고분자량의 PCS가 충분히 얻어지지 않는다. 그 때문에, 선정된 제1 온도 및 제2 온도에 따라 가열 시간으로서는 4.0시간 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5시간 이상, 더욱 바람직하게는 5.5시간 이상, 특히 바람직하게는 6.0시간 이상이다. 상기 가열 처리는 연속하여 수행할 수도 있고, 분할하여 수행할 수도 있다. 분할하여 수행한 경우의 가열 시간은 각 가열 시간의 누적이 된다. 한편, 필요한 소정의 분자량을 갖는 PCS가 얻어진 후에는, 가열을 정지하여 가열에 드는 비용의 저감을 도모하는 것이 바람직하다. 본 명세서는 이 가열 시간을 「반응 시간」이라고도 기재한다.

[0083] (냉각 온도)

[0084] 기상 가열 영역을 통과한 반응물은 냉각용 유로 내에서 냉각된다. 냉각 온도는 기체상의 성분을 액체로 할 정도로 냉각할 수 있으면 무방하며, 냉각 온도가 너무 낮으면, 반응물이 고화 혹은 액상의 반응물의 점도가 높아져, 상기 경로 내를 폐색시키기 때문에 바람직하지 않다. 냉각 온도는 50℃ 이상, 300℃ 이하인 것이 바람직하다. 소정의 냉각 온도로 유지하기 위해, 냉각 유로를 보온할 수도 있다.

[0085] (비산화성 가스)

[0086] 액상 반응 용기 내의 분위기 가스의 종류는 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물 및 PCS 등의 반응 생성물과 반응하지 않는 비산화성 가스이면 무방하며, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 불활성 가스가 바람직하고, 질소 가스나 희가스를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0087] 액상 반응 용기 및 기상 가열 영역을 가열하여 반응시키는 시간은 제1 온도 및 제2 온도에 따라 적절히 조정할 수 있다.

[0088] (수평균 분자량(Mn))

[0089] PCS의 수평균 분자량(Mn)은 1250 이상 6000 미만의 범위에 있는 것이 바람직하다. 수평균 분자량이 1250 미만인 경우에는, PCS 섬유를 소성할 때, PCS 섬유가 용융되어 융착될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 수평균 분자량은 1250 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1300 이상, 더욱 바람직하게는 1500 이상이다. 한편, 수평균 분자량이 6000 이상이면, 건식 방사를 수행할 때 PCS를 용해시키기 위한 용제를 다량으로 필요로 하기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 수평균 분자량은 6000 미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4000 이하, 더욱 바람직하게는 3000 이하, 특히 바람직하게는 2000 이하이다.

[0090] (중량 평균 분자량과 수평균 분자량의 비(Mw/Mn))

[0091] PCS의 중량 평균 분자량과 수평균 분자량의 비(Mw/Mn)는 4.5 이상 20.0 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이하, 본 명세서는 당해 「비」를 「분자량비」라고 기재하는 경우도 있다. 수평균 분자량(Mn)이 작은 동시에, 분자량비(Mw/Mn)가 4.5 미만인 경우, 분자량 분포의 분산도가 작기 때문에, PCS의 분자량은 전체적으로 작은 범위에 있다. 때문에, 이 PCS에 의해 얻어진 PCS 섬유는 소성할 때 용융될 우려가 있어 바람직하지 않다. 따라서, 분자량비(Mw/Mn)는 4.5 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5.0 이상, 더욱 바람직하게는 5.5 이상, 특히 바람직하게는 6.0 이상이다.

[0092] 한편, 분자량비(Mw/Mn)가 20.0을 초과하는 경우, 분자량 분포의 분산도가 크기 때문에, PCS에서의 분자량 성분으로서는, 평균 분자량에 대비해 큰 분자량 성분의 함유 비율이 증대하여, 건식 방사용 용매에 대한 용해도가 낮은 성분이 증대한다. 때문에, PCS의 방사 공정에서 예사성의 저하를 초래하기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 상기 용매에 용해하지 않는 고형분의 비율이 증가하기 때문에, 방사 곤란한 성분이 증가하여, 수율의 저하를 초래할 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 분자량비(Mw/Mn)는 20.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 18.0 이하, 더욱 바람직하게는 14.0 이하, 특히 바람직하게는 10.0 이하이다.

[0093] 본 실시형태에 관한 탄화 규소 섬유용 PCS의 제조 방법은 PCS의 분자량을 조정하는 공정(이하, 「분자량 조정 공정」이라고 한다)을 포함하지 않고 탄화 규소 섬유용 PCS를 제조할 수 있다. 상기 분자량 조정

공정으로서는, 예를 들어 특허문헌 3의 단락 [0016] 및 [0017]에 기재된 「저분자량 성분부터 고분자량 성분까지 포함하는 분자량 분포가 브로드한 PCS로부터 융착의 원인이 되는 저분자량 성분을 제거하여, 소성 시의 고온하에서도 용융되지 않아 섬유끼리의 융착을 방지할 수 있는 고분자량 성분만으로 하는 공정」을 가리키고 있다.

[0094] [2] 탄화 규소 섬유의 제조 방법

[0095] 본 실시형태에 관한 탄화 규소 섬유의 제조 방법은 상기 [1]의 탄화 규소 섬유용 PCS의 제조 방법에 의해 얻어진 탄화 규소 섬유용 PCS를 방사하여, PCS 섬유를 제조하는 방사 공정과, 상기 폴리카보실란 섬유를 비산화성 분위기 중에서 소성하여 탄화 규소 섬유를 제조하는 소성 공정을 포함하며, 상기 소성 공정은 (i) 900℃ 이상 1600℃ 이하에서 소성하는 것, 또는 (ii) 900℃ 이상 1200℃ 미만에서 1차 소성한 후, 1200℃ 이상 1600℃ 이하에서 2차 소성하는 것을 포함하고 있다.

[0096] (비산화성 가스)

[0097] 소성에서의 비산화성 분위기 가스의 종류는 PCS 섬유와 반응하지 않는 비산화성 가스이면 무방하며, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 불활성 가스가 바람직하며, 질소 가스나 희가스를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0098] (방사 공정)

[0099] 방사 공정은 PCS를 섬유상으로 하는 공정이다. 일반적인 방사 방법으로서는, 용융 방사법, 건식 방사법 및 습식 방사법 등을 들 수 있다. 본 실시형태에 관한 탄화 규소 섬유의 제조 방법은 건식 방사법을 적용하는 것이 바람직하다. 건식 방사법은 전구체에 용매를 가해 전구체 용액을 제작하고, 당해 전구체 용액을 이용하여 방사하는 방법이다. PCS를 용매에 용해하여 건식 방사용 용액을 제작하고, 당해 용액의 점도를 조정한다. 이어서, 당해 건식 방사용 용액을 방사 장치에 제공하여 PCS 섬유를 제작한다.

[0100] 건식 방사용 용액에서의 PCS를 용해하는 용매는 PCS를 용해할 수 있으면 무방하며, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 및 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 노난 등의 지방족 탄화수소, 및 클로로포름 및 디클로로메탄 등의 할로겐화 탄화수소 등을 들 수 있다. PCS의 용해성 및 휘발성이 우수한 관점에서, 톨루엔 또는 크실렌이 바람직하다.

[0101] 건식 방사용 용액의 농도는 적절히 조정할 수 있다. 예를 들어, 당해 농도는 50~70 wt%의 범위를 선택할 수 있다.

[0102] 건식 방사용 용액의 용액 점도는 방사 장치의 노즐 지름에 맞추어 적절히 조정할 수 있다. 예를 들어, 노즐 지름이 65 μm인 경우, 25℃에서의 용액 점도는 10~30 Pa·s인 것이 바람직하다. 용액 점도는 공지의 측정 방법에 의해 구해진다. 당해 용액 점도는 예를 들어 E형 점도계를 이용하여 측정할 수 있다.

[0103] 방사 공정에서 사용되는 방사 장치는 본 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 방사 장치와 방사 조건을 적용할 수 있다. 건식 방사용 용액을 방사 장치에 제공하고, 예를 들어 방사 노즐 지름 65 μm, 토출 압력 2~3.5 MPa, PCS 용액의 압출 속도 10~30 mg/min의 조건하에서 방사하여, 소정의 PCS 섬유를 얻을 수 있다.

[0104] (소성 공정)

[0105] 본 실시형태에 관한 탄화 규소 섬유의 제조 방법은 상기 PCS 섬유를 비산화성 분위기 중에서 소성하여 탄화 규소 섬유를 제조하는 소성 공정을 포함하고 있다. 소성 공정은 방사 공정에 의해 생성된 PCS 섬유를 비산화성 분위기 중에서 소성하여 세라믹스화함으로써, 탄화 규소 섬유를 얻는 공정이다.

[0106] 소성 공정은 (i) 900℃ 이상 1600℃ 이하에서 소성하는 것, 또는 (ii) 900℃ 이상 1200℃ 미만에서 1차 소성한 후, 1200℃ 이상 1600℃ 이하에서 2차 소성하는 것이 바람직하다. 이들 소성 처리에 의해 탄화 규소 섬유를 생성하는 것이 바람직하다.

[0107] 상기 (ii)의 소성 처리는 1차 소성 및 2차 소성의 2단계로 수행된다. 상기 (ii)에서의 1차 소성은 비산화성 분위기 중에서 PCS 섬유를 900℃ 이상 1200℃ 미만에서 소성하여, PCS로부터 수소 원자 및 과잉의 탄소 원자를 이탈시켜 PCS 섬유를 탄화 규소 섬유로 변화시키는 것을 주된 목적으로 하는 처리이다. PCS 섬유의 1차 소성에 의해, PCS 섬유는 탄화 규소(SiC) 섬유로 변화하며, 이 화학 반응에 수반하여 섬유의 인장 강도가 상승한다. 900℃ 미만에서는, 탄화 규소로 변화하는 정도가 불충분하여, 탄화 규소 섬유의 인장 강도가 낮아지기 때문에, 1차 소성의 온도는 900℃ 이상인 것이 바람직하다. 또한, 1차 소성의 목적을 달성하는 관점에서는, 1차 소성의 온도를 1200℃ 미만으로 설정할 수도 있다.

[0108] 상기 (ii)에서의 2차 소성은 비산화성 분위기 중에서 탄화 규소 섬유를 1200℃ 이상 1600℃ 이하에서 소성하여, 탄화 규소의 결정화를 진행시켜 고강도화를 도모하는 것을 주된 목적으로 하는 처리이다. 1600℃를 초과하면, 결정화가 과도하게 진행되어 결정자 사이즈가 너무 커지기 때문에, 섬유의 인장 탄성률이 높아져 섬유가 부서지기 쉬워지는 동시에, 기계적 강도가 저하되기 시작하기 때문에, 2차 소성의 온도는 1600℃ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 2차 소성을 효율적으로 진행시키는 관점에서는, 2차 소성 온도를 1200℃ 이상으로 설정할 수도 있다.

[0109] 1차 소성의 비산화성 분위기는 PCS가 산화하지 않는 비산화성 가스의 분위기이면 특별히 한정되지 않는다. 비산화성 가스로서는, 질소나 희가스 및 그 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 1차 소성의 가열 온도 범위이면, 규소와 질소는 거의 반응하지 않는다. 2차 소성의 비산화성 분위기는 규소가 반응하지 않는 비산화성 가스 분위기이면 특별히 한정되지 않는다. 규소가 고온에서 질소와 반응하여 질화될 우려가 있기 때문에, 소성 처리는 아르곤 등의 희가스 중에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0110] 상기 (i)의 소성 처리는 1단계의 소성 처리이며, 900℃ 이상 1600℃ 이하의 온도 범위에서 수행된다. 가열된 소성 온도에 따라, 상기 (ii)의 1차 소성에 그치는 경우나, 더욱 상기 (ii)의 2차 소성에 이르는 경우가 포함된다. 상기 1차 소성에 상당하는 가열 온도에서는, 주로 탄화 규소 섬유로 변화에 의해 높은 인장 강도가 얻어진다. 상기 2차 소성에 상당하는 가열 온도에서는, 탄화 규소 섬유로의 변화에 더하여, 탄화 규소의 결정화의 진행에 의해 더욱 높은 인장 탄성률이 얻어진다.

[0111] 상기 (i)의 소성 처리는 가열 온도에 따른 비산화 가스 분위기를 채용하면 무방하다. 상기 (ii)의 1차 소성에 상당하는 가열 온도에서는, PCS가 산화하지 않도록 질소나 희가스 및 그의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 (ii)의 2차 소성에 상당하는 가열 온도에서는, 규소가 산화하지 않도록 아르곤 등의 희가스 및 그 혼합물을 사용할 수 있다.

[0112] 소성 공정에서의 상기 (i) 또는 (ii)의 각 소성을 수행하기 전에는, 비산화성 분위기 중에서 500℃~900℃ 미만의 예비 소성을 수행할 수도 있다. 당해 예비 소성은 과잉의 탄소 원자를 제거하는 공정이다. 비산화성 분위기를 형성하는 가스는 비산화성 가스이면 특별히 한정되지 않는다. 비산화성 가스로서는, 질소, 희가스, 수소 및 그 혼합물을 사용할 수 있다. 탄화 규소 섬유는 그 제조 공정에서 잉여 탄소가 존재하면, 소성에 의해 탄소 원자가 이탈하여, 탄화 규소 섬유의 인장 강도 저하의 원인이 된다. 때문에, 예비 소성 시의 분위기 가스로서 질소나 희가스에 수소를 혼합하여, 1차 소성 전의 예비 소성 PCS 섬유 중의 잉여 탄소 함유율을 저하시키는 것이 바람직하다. 예비 소성에서의 가스 분위기 중의 수소의 함유율은 30 부피%~70 부피%인 것이 바람직하고, 50 부피%~70 부피%가 더욱 바람직하다.

[0113] **실시예**

[0114] 이하, 본 발명에 관한 실시예에 대하여 설명한다. 본 발명의 범위는 이하의 설명으로 한정되지 않는다.

[0115] 분자량, 용액 점도, 인장 강도, 인장 탄성률, 섬유 지름의 각 물성값을 측정하는 방법에 대하여 이하 설명한다. 본 발명 및 실시예에 관한 물성값은 이들 측정 방법에 의해 구해진 수치를 기초로 하는 것이다.

[0116] <분자량>

[0117] JIS K7252-1:2016(ISO16014-1:2012)에 정해진 방법에 준거하여, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)을 측정했다. 구체적으로는, 액체 크로마토그램(시마즈세이사쿠쇼(SHIMADZU CORPORATION) 제품 HPLC), 쇼와덴코 가부시키가이샤(Showa Denko K.K.) 제품 컬럼(펌프측부터 KF-604, KF-602, KF-601의 순으로 각 1개를 연결하여 사용)을 이용하여 PCS의 분자량을 측정했다. 측정 용매로서 톨루엔을 사용하였으며, 샘플 용액 농도를 0.5 중량%, 분석부 및 레퍼런스로의 유속을 0.40 mL/min, 오븐의 온도를 40℃로 한 다음, 검출기로서 시차 굴절계를 이용하여 분자량을 측정했다.

[0118] <용액 점도>

[0119] 건식 방사용 용액의 점도를 E형 점도계(TA 인스트루먼트사(TA Instruments) 제품 ARES-G2)를 이용하여, 시험 지그를 Φ25 mm 스테인리스제 평행판(parallel plate), 용액 두께 0.5 mm, 온도 25℃, 전단 속도 200 sec^{-1}의 조건하에서 측정했다.

[0120] <인장 강도 및 인장 탄성률>

[0121] JIS R7606:2000의 측정 방법에 준거하여, 탄화 규소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성률을 측정했다. 탄화 규소

섬유를 무작위로 10개 선택하여, 각 탄화 규소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성률을 측정하고, 얻어진 10개의 측정값을 평균한 수치를 채용했다.

[0122] <섬유 지름>

[0123] 섬유 지름은 인장 강도 및 인장 탄성률의 측정에 제공한 섬유 10개를 이용하여, 가부시키가이샤 키엔스(KEYENCE CORPORATION) 제품의 광학 현미경(VHX-5000)에 의해 배율 2000배로 탄화 규소 섬유의 직경을 측정하고, 얻어진 측정값을 평균한 수치를 채용했다.

[0124] (실시예 1)

[0125] (1) 탄화 규소 섬유용 PCS의 제조

[0126] 도 1에 나타내는 바와 같은 열분해 축합 장치(10)를 이용하여 폴리카보실란(PCS)을 제조했다. 먼저, 원료인 환상 실란 화합물로서 도데카메틸사이클로헥사실란(DMCHS)을 액상 반응 용기(1) 내에 넣었다. 액상 반응 용기(1) 내의 온도를 이하 「제1 온도」라고 한다. 제1 온도로서 485℃를 선정했다. 액상 반응 용기(1) 내를 제1 온도에서 가열하여, 상기 환상 실란 화합물을 기화시켰다. 기화된 환상 실란 화합물은 가열용 유로(11) 내로 이동하여, 기상 가열 영역(14)을 통과시켰다. 기상 가열 영역(14)의 온도를 이하 「제2 온도」라고 한다. 제2 온도로서 600℃를 선정했다. 기상 가열 영역(14)을 제2 온도에서 가열하여, 기상 가열 영역(14)에서 환상 실란 화합물의 열 전위 및 열분해 축합 반응에 의해 다양한 분자량을 갖는 PCS가 생성되었다.

[0127] 가열용 유로(11) 내의 물질은 기상 가열 영역(14)을 통과한 후, 냉각용 유로(17)로 이동했다. 기상 가열 영역(14)에서 생성한 상기 PCS 중, 제2 온도 이상인 비점을 갖는 고분자량의 PCS에 대해서는, 가열용 유로(11) 내에서 응축하여 액체가 되고, 액상 반응 용기(1)로 되돌아왔다. 상기 고분자량 PCS 이외의 기체상의 성분은 냉각용 유로(17) 내에서 냉각되어 액상 반응 용기(1)로 되돌아왔다.

[0128] 액상 반응 용기(1)로 되돌아온 상기 성분 및 미반응의 환상 실란 화합물 등은 제1 온도로 가열된 액상 반응 용기(1) 내에서 다시 기화시켰다. 기화된 환상 실란 화합물은 가열용 유로(11)로 이동하고, 제2 온도로 가열된 기상 가열 영역(14)에서 PCS를 생성하고, 나아가서는 PCS의 고분자량화가 진행되었다. 가열용 유로(11) 내에 생성된 고분자량의 PCS 중, 제2 온도 이상의 비점을 갖는 고분자량의 PCS는 응축되어 액상 반응 용기(1)로 되돌아오고, 기상 가열 영역(14)을 통과한 기체상의 성분은 냉각용 유로(17) 내에서 냉각되어 액상 반응 용기(1)로 돌아왔다. 이와 같이, 액상 반응 용기의 가열, 기화, 기상 가열 영역에서의 PCS의 생성 및 PCS의 고분자량화의 진행, 그리고 액상 반응 용기로 돌아오는 순환 반응이 수행되었다.

[0129] 액상 반응 용기를 제1 온도로 가열하는 처리와, 기상 가열 영역을 제2 온도로 가열하는 처리는 6.5시간의 가열 시간(이하, 「반응 시간」이라고 한다.)으로 수행되고, 상기 순환 반응이 계속되었다. 그 후, 가열을 정지하고, 액상 반응 용기 및 냉각용 유로를 방랭하여 실온까지 냉각하여, 액상 반응 용기 내에 소정의 분자량을 갖는 폴리카보실란(PCS)을 얻었다.

[0130] (2) PCS 섬유의 제작

[0131] 얻어진 PCS는 용매인 크실렌에 용해하여, 건식 방사용 용액을 제작했다. 상기 용액 중의 응고물 등을 여과하여 없앤 후, 당해 용액을 사용하여, 상기 노즐 지름 65 μm의 방사 구금(노즐)으로부터 압출된 섬유를 권취함으로써, PCS 섬유를 얻었다.

[0132] (3) 탄화 규소 섬유의 제작

[0133] 이하의 순서에 의해 상기 PCS 섬유를 소성하여 탄화 규소 섬유를 제작했다. 상기 PCS 섬유는 질소 분위기 중, 150℃/h의 속도로 500℃까지 승온했다. 그 후, 아르곤 가스 40 부피% 및 수소 가스 60 부피%를 함유하는 혼합 가스 분위기 중, 100℃/h의 속도로 500℃에서 800℃까지 승온하여 예비 소성을 수행했다. 이어서, 아르곤 가스 분위기 중, 150℃/h의 속도로 800℃에서 1000℃까지 승온한 후, 1000℃에서 1시간 유지하여 소성을 수행했다. 소성 후, 가열을 정지하고, 실온까지 방랭하여 탄화 규소 섬유를 얻었다.

[0134] PCS의 제조 조건 및 물성값을 표 1에 나타낸다. PCS의 건식 방사용 용액의 물성값 및 얻어진 탄화 규소 섬유의 물성값을 표 2에 나타낸다.

[0135] (실시예 2)

[0136] 소성온도를 1400℃로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 과정에 의해 탄화 규소 섬유를 얻었다.

[0137] (실시예 3)

[0138] PCS 제조를 위한 제1 온도가 480℃인 것, 및 반응 시간이 6.0시간인 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 과정에 의해 탄화 규소 섬유를 얻었다.

[0139] PCS 제조를 위한 반응 시간이 7.3시간인 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 과정에 의해, 탄화 규소 섬유를 얻었다.

[0140] (비교예 1)

[0141] 도데카메틸사이클로헥사실란(DMCHS) 대신 폴리디메틸실란(PDMS)을 사용하는 것, 및 PCS 제조를 위한 반응 시간이 8.0시간인 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 과정에 의해 PCS를 제조했다. 그리고, 얻어진 PCS를 사용하여 PCS 섬유를 제작하고, 당해 PCS 섬유에 소성 처리를 실시했다. 그러나, 소성 중에 PCS 섬유가 용융되어 탄화 규소 섬유가 얻어지지 않았다.

[0142] (비교예 2)

[0143] PCS 제조를 위한 제1 온도가 475℃인 것, 및 반응 시간이 5.0시간인 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 과정에 의해 PCS를 제조했다. 그리고, 얻어진 PCS를 사용하여 PCS 섬유를 제작하고, 당해 PCS 섬유를 소성했다. 그러나, 소성 중에 PCS 섬유가 용융되어 탄화 규소 섬유가 얻어지지 않았다.

[0144] (비교예 3)

[0145] 비교예 1에서 조제한 PCS를 사용하여, 이하에 나타내는 분자량을 조정하는 처리(이하, 「분자량 조정 처리」라고 한다)를 실시했다. PCS에 대해, PCS의 5배 질량을 갖는 아세트산 에틸을 첨가하여 혼합물을 제작했다. 이어서, 당해 혼합물을 50℃에서 가열 및 교반한 후, 액체를 제거했다. 이 조작을 4회 반복함으로써, 아세트산 에틸 중에 용해한 저분자량의 PCS를 제거했다. 그리고, 잔류한 혼합물로부터 아세트산 에틸을 제거하여 분자량이 조정된 PCS를 얻었다. 이어서, 얻어진 PCS를 사용하여, 실시예 1과 동일한 순서에 의해 PCS 섬유를 제작하고, 당해 PCS 섬유를 소성하여 탄화 규소 섬유를 얻었다.

[0146] (비교예 4)

[0147] 비교예 2에서 조제한 PCS를 사용하여, 비교예 3과 동일한 과정에 의해 분자량 조정 처리를 실시했다. 이어서, 얻어진 PCS를 사용하여, 실시예 1과 동일한 과정에 의해 PCS 섬유를 제작하고, 당해 PCS 섬유를 소성하여 탄화 규소 섬유를 얻었다.

[0148] 상기 실시예 및 비교예의 얻어진 탄화 규소 섬유에 대하여, 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 용액 점도(Pa·s), 섬유 지름(μm), 인장 강도(GPa) 및 인장 탄성률(GPa)을 소정의 측정 방법에 의해 측정했다. 건식 방사용 용액의 용액 점도(Pa·s), PCS 섬유의 직경(μm) 및 탄화 규소 섬유의 직경(μm)을 소정의 측정 방법에 의해 측정했다. 건식 방사용 용액의 용액 농도(wt%)는 배합 비율로부터 산출되었다. 이들 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0149] 표 1에 기재된 「PCS 수율(wt%)」은 얻어진 폴리카보실란(PCS)의 질량을 원료인 환상 실란 화합물을 포함하는 조성물(이하, 「원료 조성물」이라고 한다)의 질량으로 나눈 값과 분자량 조정 수율의 곱으로부터 산출하여, wt%로 표시한 수치이다. 상기 「분자량 조정 수율」은 소정 횟수로 분자량 조정 처리를 수행하여 얻어진 PCS의 질량을, 분자량 조정 처리를 수행하기 전의 PCS의 질량으로 나눈 값으로부터 산출한 수치이다.

[0150] PCS 수율(wt%)=(PCS의 질량÷원료 조성물의 질량)×분자량 조정률×100

[0151] 분자량 조정률=분자량 조정 처리 후의 PCS 질량÷분자량 조정 처리 전의 PCS 질량

[0152] 표 2에 기재된 「전체 수율(wt%)」은 PCS의 수율과 SiC 섬유의 수율의 곱으로부터 산출한 수치이다. 상기 「SiC 섬유의 수율」은 1000℃ 소성으로 얻어진 탄화 규소 섬유의 질량을 PCS 섬유의 질량으로 나눈 값으로부터 산출한 수치이다.

[0153] 전체 수율(wt%)=PCS 수율(wt%)×SiC 섬유의 수율

[0154] SiC 섬유의 수율=소성 후의 SiC 섬유의 질량÷PCS 섬유의 질량

[0155] [표 1]

	실란 화합물	제1 온도 (℃)	제2 온도 (℃)	반응 시간 (h)	분자량 조정 횟수	중량 평균 분자량 (Mw)	수평균 분자량 (Mn)	분자량비 (Mw/Mn)	PCS 수율 (wt%)
실시예 1	DMCHS	485	600	6.5	0	11474	1854	6.19	60.7
실시예 2	DMCHS	485	600	6.5	0	11474	1854	6.19	60.7
실시예 3	DMCHS	480	600	6.0	0	10630	1726	6.16	60.0
실시예 4	DMCHS	485	600	7.3	0	33373	2078	16.06	60.9
비교예 1	PDMS	485	600	8.0	0	10167	1850	5.50	57.2
비교예 2	DMCHS	475	600	5.0	0	4813	1209	3.98	61.1
비교예 3	PDMS	485	600	8.0	4	14225	5988	2.38	35.0
비교예 4	DMCHS	475	600	5.0	4	8368	5123	1.63	25.5

[0156]

[0157] [표 2]

	용액 농도 (wt%)	용액 점도 (Pa s)	소성 온도 (℃)	전체 수율 (wt%)	PCS 섬유 지름 (μm)	SiC 섬유 지름 (μm)	인장 강도 (GPa)	인장 탄성률 (GPa)
실시예 1	61.9	17.2	1000	35.2	18.5	10.5	2.47	253
실시예 2	61.9	17.2	1400	-	18.5	10.4	1.57	318
실시예 3	64.1	18.5	1000	34.8	17.9	9.6	2.18	245
실시예 4	61.1	18.0	1000	38.7	18.5	10.9	2.37	242
비교예 1	63.8	16.6	1000	-	17.8	-	-	-
비교예 2	69.8	19.6	1000	-	18.1	-	-	-
비교예 3	54.4	17.6	1000	24.8	17.7	10.1	1.93	247
비교예 4	56.3	20.2	1000	17.5	17.8	10.5	1.76	251

[0158]

[0159] (평가)

[0160] 본 발명의 범위에 포함되는 실시예 1~4는 분자량 조정 처리를 수행하지 않고 PCS를 제조하고, 그의 PCS를 사용하여 탄화 규소 섬유를 제조할 수 있으며, PCS 수율 및 전체 수율이 양호했다. 또한, 실시예 1~4에서 소성하여 얻어진 탄화 규소 섬유는 인장 강도 또는 인장 탄성률에 있어서 높은 수치를 나타내고 있으며, 양호한 기계적 특성을 구비하고 있었다. 또한, 실시예 2의 탄화 규소 섬유는 다른 실시예보다 높은 소성 온도에서 소성되어 얻어졌다. 그 때문에, 결정화가 진행되었기 때문에 인장 탄성률이 증가했다.

[0161] 비교예 1은 PCS 제조의 원료로서 환상 실란 화합물이 아니라 쇄상 실란 화합물인 폴리디메틸실란(PDMS)을 사용했다. 그 때문에, 얻어진 PCS 섬유는 소성 중에 용융되었다. 여기서, 실시예 4와 비교예 1을 대비한다. 표 1에 나타내는 바와 같이, 환상 실란 화합물을 포함하는 원료를 사용한 실시예 4는 그 반응 시간이 7.3시간이었으며, 비교예 1의 반응 시간(8.0시간)보다 짧았다. 그럼에도 불구하고, 실시예 4에서 얻어진 PCS의 분자량(Mw 및 Mn)은 비교예 1에서 얻어진 PCS의 분자량보다 컸다. 이러한 분자량에 관한 차이로부터 보아, 실시예 4와 같은 환상 실란 화합물을 포함하는 원료로부터 제조된 PCS는 단시간에 분자량이 증대하는 성질을 가지고 있다고 할 수 있다. 실시예 4의 PCS로 이루어지는 PCS 섬유는 소성 공정에서도 분자량이 증대하여 고연화점의 PCS 섬유로 변화한 것으로 추측되며, 그 결과, 실시예 4는 PCS 섬유의 용융이 발생하지 않고 탄화 규소 섬유를 제조할 수

있었던 것으로 생각된다.

[0162] 비교예 2는 환상 실란 화합물의 원료를 사용하여 PCS를 제조했다. 그러나, 비교예 2의 PCS 섬유는 소성 처리 중에 용융되어, 탄화 규소 섬유를 제조할 수 없었다. 비교예 2의 PCS는 그의 수평균 분자량 및 분자량비가 모두 본 발명의 범위를 벗어나 낮은 범위에 있었기 때문에, 높은 연화점을 갖는 PCS가 형성되지 않고, 그 결과, PCS 섬유가 소성 공정의 가열에 의해 용융된 것으로 생각된다.

[0163] 비교예 3 및 4는 PCS의 제조에서 분자량 조정 처리를 수행했다. 분자량 조정 처리에 의해 저분자량의 PCS가 제거되었기 때문에, PCS의 제조에 사용된 원료의 비율이 줄어 PCS 수율이 낮았다. 이에 수반하여, 탄화 규소 섬유의 전체 수율도 저하되었다.

[0164] 이상에 의하면, 본 발명은 탄화 규소 섬유용 PCS의 제조 방법에서 수율을 향상시키는 점에서 유용한 효과를 나타냈다. 또한, 본 발명은 PCS 섬유에 불융화 처리를 적용하지 않아도, 우수한 기계적 특성을 갖는 탄화 규소 섬유를 고수율로 제조할 수 있는 점에서 유용한 효과를 나타냈다.

부호의 설명

[0165] 1: 액상 반응 용기

2: 액상 가열 수단

3: 액상 가열 제어용 온도 측정기

4: 혼합물

5: 덮개

6: 액상 온도 측정기

7: 불활성 가스 도입관

8: 교반 날개

9: 구동용 모터

10: 액상 기상 열분해 축합 장치

11: 기상 가열용 유로

12: 기상 가열 수단

13: 가열 제어용 온도 측정기

14: 기상 가열 영역

15: 온도 측정기

16: 압력계

17: 기상 냉각용 유로

18: 냉각 영역

19: 가스 배출관

20: 불활성 가스

21: 배출 가스

22: 압력계

30: 단열재

도면

도면1

